This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

Chem 468.78.3

Bd. Jan, 1881.

BOUGHT WITH
THE INCOME FROM
THE BEQUEST OF
CHARLES MINOT,
OF SOMERVILLE,
(Class of 1828,)
23 July — 19 Nov, 1878.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

ANSICHTEN

ÜBER DIE

ORGANISCHE CHEMIE.

Digitized by Google

Digitized by Google

ANSICHTEN

ÜBER DIE

ORGANISCHE CHEMIE.

VON

Dr. J. H. VAN 'T HOFF.

BRAUNSCHWEIG,
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.
1878.

Digitized by Google

V.650
Chem 468.783
1878, July 23.
Minot fund.
(1e lief.)
1878, Nov. 19.
Do.
(2e lief.)

Die Herausgabe einer Uebersetzung in französischer und englischer Sprache, sowie in anderen modernen Sprachen wird vorbehalten.

Digitized by Google

DEM HERRN

PROFESSOR TH. H. MAC GILLAVRY

VOM

VERFASSER GEWIDMET.

Digitized by Google

Digitized by Google

VORWORT.

Die vorliegende Arbeit soll etwa nicht ein ausführliches Lehr- oder Handbuch darstellen, sondern ihr Zweck ist nur skizzenweise eine Auffassung von der organischen Chemie zu geben, die vielleicht im Stande ist, dieselbe von neuen Gesichtspunkten her zu beleuchten.

Die speziell gewählte Eintheilung und Behandlungsweise sind durch eine möglichst vollständige Darstellung eines Theils der organischen Chemie erprobt, der in der Einleitung einige allgemeine Betrachtungen vorausgeschickt werden. Dies umfasst den ersten Theil der Arbeit.

Im zweiten Theil ist ein Gesammtblick über die ganze organische Chemie gegeben, wobei gerade Nachdruck gelegt wird auf diejenigen Anschauungen, zu welchen die von mir gewählte Behandlungsweise führt: Kenntniss der chemischen Beschaffenheit vom Kohlenstoff an und für sich und der Aenderungen, welche diese erfährt, wenn genanntes Element sich anderen Atomen oder Atomgruppen anlagert.

Utrecht, im October 1877.

Dr. J. H. van 't Hoff.

Digitized by Google

Digitized by Google

EINLEITUNG.

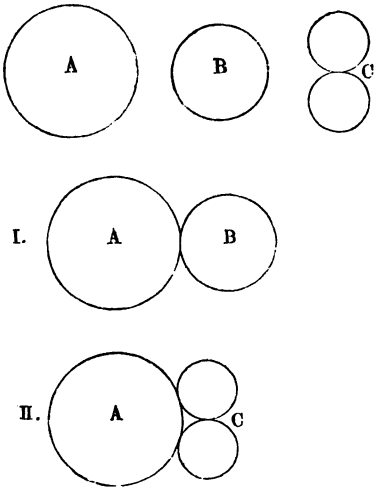
Die Chemie ist die Lehre von den Atomen; die organische Chemie diejenige des Kohlenstoffatoms. Wo sich dieses jedoch als solches nicht trennen und studiren lässt, bleibt nur die Möglichkeit übrig, aus dem Studium seiner Verbindungen ein Gesammtbild seiner Eigenschaften zu erhalten; die organische Chemie wird somit die Lehre der Kohlenstoffverbindungen, hat aber die genaue Kenntniss des genannten Elementes selbst zum Zweck.

Die Wirkung, welche die Atome in grosser Entfernung gegenseitig ausüben, ist, wie sich aus der Anziehung der Himmelskörper ergiebt, nur von deren Masse und Entfernung abhängig: Form und Bewegung bleiben dabei ausser Betracht. Ganz anders jedoch verhält es sich in denjenigen kleinen Entfernungen, welche innerhalb eines Moleküls stattfinden. Die Wirkung von Form und Bewegung tritt in den Vordergrund, und die einfache Aeusserung der Gravitation entzieht sich dem Blick: es entstehen Affinität und Valenz, d. h. chemische Wirkung.

Anscheinend zwar den allgemeinen Gravitationsgesetzen ganz widersprechend, nöthigt die Natur der chemischen Kräfte jedoch nicht zur Einführung eines speciellen Princips. Vielmehr erscheint es nicht unmöglich, sich ein Bild der Wirkung von Form und Bewegung auf die Anziehung in kleiner Entfernung zu machen, das in allgemeinen Zügen die äussere Veränderung darstellt, welche die Gravitation erfährt, wenn sie zur chemischen Wirkung wird.

Digitized by Google

1) Einfluss der Form. In erster Linie wäre hierauf die eigenthümliche Affinitätserscheinung zurückzuführen, wodurch gewisse Atome, ungeachtet der kleineren Masse, so zu sagen, bevorzugt werden, wie z. B. das Chlor dem Brom und Jod gegenüber. Es lässt sich in einfacher Weise zeigen, dass wirklich eine kleinere Masse, wenn nur deren Form ein dichteres Annähern ermöglicht, eine dennoch grössere Anziehung äussern kann. Ein specieller Fall ergiebt Folgendes:



Betrachtet man die Wirkung eines kugelförmigen Atomes A auf zwei andere B und C, die nur der Form nach sich unterscheiden (wie es die Zeichnung ergiebt), während Masse und Dichte unter sich gleich sind; so lassen sich in den Verbindungen AB (I) und AC (II) die Kräfte bestimmen, wodurch die vereinten Atome zusammengehalten werden:

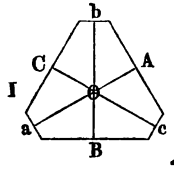
$$K_{(AB)} = c \frac{M_{(A)} \times M_{(B)}}{(R_{(A)} + R_{(C)} \sqrt[3]{2})^2}$$

$$K_{(AC)} = c \frac{M_{(A)} \times M_{(B)}}{(R_{(A)} + R_{(C)})^3} \sqrt{R_{(A)} (R_{(A)} + 2 R_{(C)})}$$

(worin $M_{(A)}$, $M_{(B)}$ und $M_{(C)}$ resp. die Massen der gewählten Atome bezeichnen; $R_{(A)}$, $R_{(B)}$ und $R_{(C)}$ der Radius der Kugeln, deren betreffende Durchschnitte die Zeichnung ergiebt). Denkt man sich den Fall $R_{(A)} = 7 R_{(C)}$, so ergiebt sich $K_{(AC)} > K_{(AB)}$, d. h. die Wirkung von A auf C lässt diejenige von A auf B hinter sich zurück, ungeachtet der Gleichheit der beiden Massenpaare; es muss somit Fälle geben, worin die kleinere Masse bevorzugt wird.

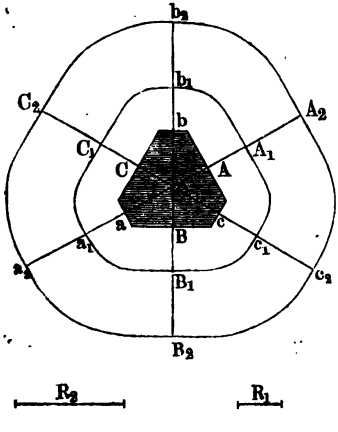
Digitized by Google

In zweiter Linie sind die Valenzerscheinungen auf Wirkungen der Form zurückführbar: Die einfachste Betrachtung lehrt, dass jede Abänderung von der Kugelgestalt zu grösseren Aeusserungen der Anziehung nach bestimmten Richtungen führen muss, da sich das Atom an diesen Stellen so zu sagen besser annähern lässt. Jede derartige Form bedingt also eine gewisse Zahl Hauptanziehungsfähigkeiten, Valenzen. Beispielsweise führt eine willkürlich gewählte in der Ebene betrachtete



Form I zu drei Hauptanziehungsfähigkeiten O A, O B und O C und zu drei anderen von untergeordneter Bedeutung O a, O b und O c; ein derartiges Atom würde sich somit als drei-, bisweilen als sechswerthiges verhalten. Es sei noch bemerkt, dass, wie sich aus der Form die Zahl und die Art, d. h. das unter sich Gleich- oder Verschiedensein der Valenzen herleiten lässt, so auch gewissermassen das Umgekehrte möglich ist, d. h. Bestimmung der Form aus genauer Kenntniss der Valenz; davon an Ort und Stelle weiter. Wo nun obendrein noch die Art des gebundenen Atoms die Bindungskraft bedingt, wird auch die Zahl der hervortretenden Valenzen davon abhängig sein, somit beim Vergleich der Verbindungen eines bestimmten Elementes mit verschiedenen anderen öfters eine Aenderung der Valenz auftreten.

2) Einfluss der Bewegung. Wenn sich ein Atom um eine bestimmte Lage gleichmässig in allen Richtungen hin und her bewegt, ist eine Aenderung der äusseren Form, somit auch von Affinität und Valenz nothwendige Folge. Wählt man sich einen bestimmten Fall, auch hier der Einfachheit wegen in einer Ebene gedacht, z. B. das oben als Ac Ba Cb bezeichnete Atom; so wird dieses, wenn die Schwingungen es von der Gleichgewichtslage um eine



Digitized by Google

Strecke R_1 entfernen, eine durch die Zeichnung als $A_1\ c_1\ B_1\ a_1\ C_1\ b_1$ dargestellte äussere Form erhalten. Die Bedeutung davon ist zweierlei Art:

1) In erster Linie werden sämmtliche Atome genöthigt sein, in grösserer Entfernung vom oben beschriebenen zu bleiben, somit durch kleinere Kräfte daran zurückgehalten, d. h. die Affinitätserscheinungen vom schwingenden Atome sind abgeschwächt.

2) In zweiter Linie sind die Hauptanziehungsrichtungen weniger stark ausgeprägt, weil es sich jetzt um grössere Entfernung mit dem nämlichen Entfernungsunterschied handelt. Die drei oben als untergeordnet bezeichneten Valenzen werden somit mehr in den Hintergrund gerückt sein, und das Atom wird sich im Allgemeinen als trivalent verhalten. Mit wachsender Schwingungsgrösse, z. B. um eine Strecke R_2 von der Gleichgewichtslage wird das Atom die als $A_2\ c_2\ B_2\ a_2\ C_2\ b_2$ bezeichnete äussere Form erhalten, und somit obige Folgen noch stärker ausgeprägt hervortreten. Das Atom büsst seinen chemischen Charakter allmählich ein.

Zieht man jetzt in Betracht, dass die Schwingungsgrösse der Atombewegungen von der Temperatur bedingt wird, so führt obige Anschauung zu dem thatsächlich gestützten Schlusse, dass Temperaturzunahme die Anzahl der Valenzen verkleinert, die Affinitätserscheinungen abschwächt, also die gegenseitige Atomwirkung allmählich zur einfachen Gravitationsäusserung zurückführt. Thatsache ist, dass es eine obere Temperaturgrenze giebt, wobei von chemischer Wirkung nicht mehr die Rede ist; Thatsache ist auch, dass im entgegengesetzten Falle die chemischen Erscheinungen sich ungeheuer compliciren, zweifelsohne dadurch, dass bis dahin übersehene Valenzen zur Geltung kommen.

Die aufgestellten Betrachtungen ergeben als unmittelbare Folge, dass eine Atomvereinigung, ein Molekül, sich anderen gegenüber in der nämlichen Art und Weise, nur weniger scharf gezeichnet, äussert, wie das Atom selbst; auch das Molekül hat Affinität und Valenz, die zwar durch die eigen-

Digitized by Google

thümliche Zusammenstellung der Theile bedingt, nicht aber letzteren an und für sich eigen sind. So ergiebt sich eine Grundlage für die Betrachtung der sogenannten Molekularverbindungen, worauf an Ort und Stelle eingegangen werden soll.

Die Atombewegung wird jedoch nicht nur, wie bis dahin vorausgesetzt, von der Temperatur bedingt, sondern die in der Nähe befindlichen anderen Elemente, die fortwährend mit ersterem zusammenstossen, sind für die specielle Art der Bewegung, somit für die äussere Form ebenfalls entscheidend. Daraus ergiebt sich als allgemeine Folge, dass der chemische Charakter zwar in erster Linie durch die Natur des Atoms selbst bedingt wird, jedoch andere, in seiner unmittelbaren Nähe befindliche Elemente in dieser Hinsicht von grösster Wichtigkeit sind. Obendrein ist, wie sich ebenfalls erwarten lässt, der von einem bestimmten Elemente in dieser Weise auf andere ausgeübte Einfluss von derselben Natur, wie ich nachher eingehend darthun werde. Hier schalte ich zunächst nur noch ein paar Worte über die Art und Weise, wie sich die chemische Natur eines Elements oder einer Atomgruppe bezeichnen lässt, ein.

Im Vergleich zum Wasserstoff lassen sich die Elemente in zwei Gruppen von scharf ausgeprägt chemischem Charakter eintheilen, deren Verhalten sich einerseits neben, anderseits dem des genannten Körpers gegenüberstellt, und demnach mit den Namen positiv und negativ gedeutet werden kann. Das chemische Verhalten kennzeichnet sich bei den hervorragenden Gliedern beider Gruppen dadurch, dass die gegenseitigen Affinitätsäusserungen heftig sind, während diese bei Gliedern der nämlichen Gruppe fast verschwinden. Werden nun noch Kalium und Wasserstoff, Chlor und Sauerstoff als Vertreter beider Gruppen angeführt, so ist wohl jede weitere Umschreibung überflüssig.

Anfangs wurde die Chemie als Lehre von den Atomen bezeichnet; nach obigen Betrachtungen ist sie speciell mehr zu

Digitized by Google

demjenigen Theile derselben zurückgeführt, welche sich mit der Wirkung der Atome in kleiner Entfernung beschäftigt. Ihr Zweck ist, aus der Beschaffenheit eines jeden Elementes diese Wirkung, somit, wenn von mehreren Elementen die Rede ist, ihr gegenseitiges Verhalten unter diesen Bedingungen kennen zu lernen; der Weg, welcher dazu führt, ist gerade das Studium des gegenseitigen Verhaltens, weil das Atom als solches sich der Betrachtung entzieht. Ein wichtiger, vielleicht bis jetzt unterschätzter Theil der chemischen Wissenschaft ist derjenige, welcher sich damit beschäftigt, aus dem so verschiedenen gegenseitigen Verhalten der Atome ein Gesammtbild von den Eigenschaften jedes einzelnen zu erhalten.

Die also als Ausgangspunkt dienende Kenntniss der Verbindungen lässt sich von zwei Gesichtspunkten her betrachten: in erster Linie das Verhalten an und für sich; in zweiter Linie das Verhalten anderen gegenüber; gewöhnlich mit den resp. Namen physikalische und chemische Beschaffenheit bezeichnet. Tritt auch letzteres des complicirten Verhaltens wegen oft in den Vordergrund, so haben beide doch gleiche Bedeutung für die Kenntniss der Verbindung, beiden gebührt gleiches Interesse.

Die Gesammtbetrachtung der so verwickelten chemischen Beschaffenheit einer Verbindung wird durch die Beantwortung der Frage erzielt: Was wird unter bestimmten Umständen, nach bestimmter Zeit die Folge des Zusammenbringens einer Verbindung mit bestimmten Mengen anderer, ebenfalls der chemischen Natur nach bekannten Verbindungen sein? Der Lösung dieser grossen Frage liegt der schöne Gedanke zu Grunde, dass die Einwirkung von mehreren Körpern sich stets auf eine gleichzeitig oder nach einander stattfindende Einwirkung von Körperpaaren zurückführen lässt. Zunächst werde ich also diese Elementarfrage etwas eingehender betrachten. Ihre Lösung berührt zwei Punkte:

1) Die Bestimmung der entstehenden Verbindungen ihrer Natur nach;

Digitized by Google

2) Die Bestimmung der von jeder sich in gewisser Zeit bildenden Menge.

Kurzweg könnte man sagen, die vollständige Antwort erfordert eine qualitative und eine quantitative Lösung. Ueber beides möchte ich einige Anschauungen geben:

I. Wenn die chemische Einwirkung zweier Moleküle auf einander die Valenz sämmtlicher Atome ungeändert lässt, treten immer folgende einfache Erscheinungen auf:

Jedes Molekül hat einen Angriffspunkt, d. h. ein Atom- oder Gruppenpaar, deren Bindungsweise sich ändert. Betrachtet man nur diese Bindung und stellt man das ganze Molekül durch ein Symbol:

$$X - (n) - Y$$

dar, worin X und Y die zusammenstellenden Atom- oder Gruppenpaare sind, deren n-fache Bindung bei der betreffenden Reaction angegriffen wird, so ergiebt eine einfache Formel sämmtliche mögliche Einwirkungsformen zwischen zwei Molekülen:

$$\begin{matrix} x_1 \\ | \\ (n_1) \\ | \\ y_1 \end{matrix} + \begin{matrix} x_2 \\ | \\ (n_2) \\ | \\ y_2 \end{matrix} = \begin{matrix} x_1 - (p_1) - x_2 \\ | \qquad\qquad | \\ (q_1) \qquad\quad (q_2) \\ | \qquad\qquad | \\ y_1 - (p_2) - y_2 \end{matrix},$$

d. h. ein Theil der Bindungen, Anfangs zum inneren Zusammenhalten eines Moleküls benutzt, dient zur Vereinigung der früher getrennten Theile. Die gemachte Voraussetzung unter Beibehaltung der ursprünglichen Valenz lässt sich durch die einfache Gleichung darstellen:

$$n_1 = p_1 + q_1 = p_2 + q_1 \text{ und } n_2 = p_1 + q_2 = p_2 + q_2,$$

deren Einführung obige Formel in folgender Weise umgestaltet:

$$\begin{matrix} x_1 \\ | \\ (n_1) \\ | \\ y_1 \end{matrix} + \begin{matrix} x_2 \\ | \\ (n_2) \\ | \\ y_2 \end{matrix} = \begin{matrix} x_1 - (p_1) - x_2 \\ | \qquad\qquad | \\ (n_1 - p_1) \qquad (n_2 - p_1) \\ | \qquad\qquad | \\ y_1 - (p_1) - y_2 \end{matrix}$$

Diese Formel umfasst wesentlich ein Gesammtbild der verschiedenen Reactionsformen, die ihrer Natur nach drei Typen angehören:

1) Erste Reactionstype: $n_1 > p_1$ und $n_2 > p_1$.

Digitized by Google

Die vorausgesetzte Gleichung bleibt der Form nach für diesen Fall ungeändert; in Worten lässt sich diese Reactionstype in folgender Weise fassen:

Zwei Moleküle legen sich unter Bildung einer geschlossenen Kette an einander. Als Beispiel wähle ich die Bildung von Amidocyansäure aus Cyansäure und Carbodiimid:

$$\begin{array}{c} OC \\ \| \\ HN \end{array} + \begin{array}{c} NH \\ \| \\ CNH \end{array} = \begin{array}{c} OC - NH \\ | \qquad\quad | \\ HN - CNH \end{array}$$

In diesem Falle ist $n_1 = n_2 = 2$ und $p_1 = 1$. Sind beide Moleküle gleich, so giebt obige Gleichung das allgemeine Bild der sogenannten bimolekularen Polymerisation, beispielsweise der Bildung von Dicyandiamid.

2) Zweite Reactionstype: $n_1 > p_1$ und $n_2 = p_1$.

Die vorausgesetzte Gleichung erhält somit durch Verschwinden von $n_2 - p_1$ eine abgeänderte Form:

$$\begin{array}{c} x_1 \\ | \\ (n_1) \\ | \\ y_1 \end{array} + \begin{array}{c} x_2 \\ | \\ (n_2) \\ | \\ y_2 \end{array} = \begin{array}{c} x_1 - (n_2) - x_2 \\ | \\ (n_1 - n_2) \\ | \\ y_1 - (n_2) - y_2 \end{array}$$

Es lässt sich diese Reactionstype in folgender Weise bezeichnen:

Zwei Moleküle legen sich ohne Bildung einer geschlossenen Kette an einander. Als Beispiel wähle ich die Bildung von Bromäthylen aus Brom und Aethylen:

$$\begin{array}{c} H_2C \\ \| \\ H_2C \end{array} + \begin{array}{c} Br \\ | \\ Br \end{array} = \begin{array}{c} H_2C - Br \\ | \\ H_2C - Br \end{array}$$

In diesem Falle ist $n_1 = 2$, $n_2 = p_1 = 1$.

3) Dritte Reactionstype: $n_1 = n_2 = p_1$.

Die vorausgesetzte Gleichung erhält jetzt durch beiderseitiges Verschwinden von $n_1 - p_1$ und $n_2 - p_1$ folgende Form:

$$\begin{array}{c} x_1 \\ | \\ (n_1) \\ | \\ y_1 \end{array} + \begin{array}{c} x_2 \\ | \\ (n_1) \\ | \\ y_2 \end{array} = \begin{array}{c} x_1 - (n_1) - x_2 \\ + \\ y_1 - (n_1) - y_2. \end{array}$$

Digitized by Google

Sie stellt sich in gewissen Beziehungen den beiden ersteren gegenüber, da es sich hier um ein Zerfallen in zwei neue Moleküle handelt. Wo oben von Zusammenfügung, Addition, die Rede war, erhält diese Reactionsform den Namen Substitution, Umtausch, da sich die Gruppen wesentlich verdrängt haben, X_2 an die Stelle von Y_1 und Y_2 an diejenige von X_1 getreten ist. Im Allgemeinen bezeichnet man diesen Fall mit dem Namen Verdrängung (Substitution) oder doppelter Umtausch, je nachdem die sich gegenseitig vertretenden Molekültheile einzelne Atome oder Atomgruppen sind. Als Beispiel für ersteren Fall wähle ich die Bildung von Chlormethyl aus Methan und Chlor:

$$\begin{matrix} H_3C \\ | \\ H \end{matrix} + \begin{matrix} Cl \\ | \\ Cl \end{matrix} = \begin{matrix} H_3C-Cl \\ + \\ H-Cl \end{matrix}$$

als Beispiel für letzteren wähle ich diejenige von Fluormethyl aus methylschwefelsaurem Kalium und Fluorkalium:

$$\begin{matrix} H_3C \\ | \\ K\,O\,(S\,O_2)\,O \end{matrix} + \begin{matrix} Fl \\ | \\ K \end{matrix} = \begin{matrix} H_3C-Fl \\ + \\ K\,O\,(S\,O_2)\,O-K \end{matrix}$$

in beiden Fällen ist $n_1 = n_2 = p_1 = 1$.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass sämmtliche Zersetzungstypen (Zerfallen eines Moleküls in mehrere andere), obige Annahme von gleichbleibender Valenz vorausgesetzt, sich auf die nämliche Gleichung, jedoch in umgekehrtem Sinne, zurückführen lassen. Umwandlungen sind als nach einander stattfindende Zersetzung und Verbindung zu betrachten.

II. In zweiter Linie seien hier noch einige Anschauungen über die quantitative Lösung der besprochenen Elementarfrage eingeschaltet:

Obiges ergiebt, dass eine Verbindung durch gegenseitiges Zusammentreffen der einwirkenden Moleküle bedingt wird. Somit ist die Gesammtmenge der einer Reaction unterliegenden Moleküle von der Zahl des Zusammentreffes abhängig; dazu tritt dann noch eine sogenannte Einwirkungsfähigkeit beider Körper, von deren Art und Reactionsumständen bedingt.

Digitized by Google

Genau wird sie bezeichnet durch die Zahl der Moleküle, welche bei einer bestimmten Menge Zusammenstösse der Reaction unterliegt.

Für homogene Gemische von zwei reactionsfähigen Körpern lassen sich auf diese Annahme Berechnungen stützen, die ich hier nur andeutungsweise besprechen werde, wovon aber nachher eingehend die Rede ist.

Man denke sich ein homogenes Gemenge, also gemischte Flüssigkeiten oder Gase, von zwei Körpern, deren Moleküle A und B im Stande sind, ein Reactionsprodukt C zu geben. Unter den Umständen, wobei die Einwirkung stattfindet, würden genannte Körper, wenn von beiden in der Raumeinheit eine Molekülzahl anwesend war, die man sich gleichfalls als Einheit denkt, im Zeitelemente c Moleküle des Productes C bilden, somit:

$$\frac{d.C}{d.t} = c.$$

Diesen Werth c, von der Art der einwirkenden Körper und von den Reactionsbedingungen abhängig, werde ich immerhin als Einwirkungscoëfficient bezeichnen.

Aendert man jetzt nach einander den Raum, worin die Moleküle enthalten sind und deren Menge, unter Beibehaltung der sonstigen Umstände, so wird nur die Zahl des Zusammentreffens umgestaltet und zwar der einfachsten Annahme nach in der Weise, dass sie dem Gesammtvolum (V) umgekehrt, der Gesammtzahl der darin anwesenden Moleküle (P und Q) aber gerade proportional ist; somit wird obige Gleichung:

$$\frac{d.C}{d.t} = c\,\frac{PQ}{V}.$$

Handelt es sich nicht um eine Verbindung, sondern um eine Zersetzung, wobei also das Zusammentreffen keine Bedingung mehr ist, so gestaltet sich alles einfacher, und die Zahl der zersetzten Moleküle in Zeitelemente ist nur der Gesammtmenge der in Zersetzung begriffenen Moleküle (P) proportional, somit:

Digitized by Google

$$-\frac{d.C}{d.t} = k\,P,$$

worin sich dann k als Zersetzungscoëfficient bezeichnen liesse.

Ist in dieser Weise die Gesammtlösung einer Elementarfrage gegeben, so lässt sich in wenigen Worten erörtern, wie man zur Lösung einer complicirteren Aufgabe schreiten kann: Ist beispielsweise ein homogenes Gemenge dreier Körper *A*, *B* und *C* vorhanden; ist das Gesammtvolum V, die Molekülzahlen resp. *P*, *Q* und *R*, und wirken z. B. *A* auf *B* und *A* auf *C* unter Bildung von Producten *S* und *T* ein, so theilt sich *P* zwischen beiden, und zwar in bekannter Weise, wenn nur die Einwirkungscoëfficienten (c_1 und c_2) gegeben sind, und zwar:

$$\frac{d.S}{d.t} = c_1 \frac{PQ}{V} \text{ und } \frac{d.T}{d.t} = c_2 \frac{PR}{V}.$$

Hiermit ist das allgemeine Princip gegeben, das nachher öfters Anwendung finden wird.

Schliesslich einige Bemerkungen über die von mir gewählte Behandlungsweise:

Da es sich um die Lehre der Kohlenstoffverbindungen handelt, ist die Beschreibung dieses Elements in erste Linie gestellt, und dabei einiger Werth auf kurze Anführung derjenigen Eigenschaften gelegt, wodurch sich dieses Element dem Gesammtgebiete aller anderen gegenüberstellt. Eingehender komme ich darauf im zweiten Theile zurück, da ja die ganze Arbeit genaue Kenntniss des Kohlenstoffs selbst erzielt.

Die in der ersteren Hälfte streng durchgeführte Eintheilung ist so gewählt, dass die angeführten Thatsachen sich stützend auf einander stellen. Als Grundlage habe ich deshalb die Zahl der in einer Verbindung an einander gelegten Kohlenstoffatome gewählt, und ausführlich ist die Gruppe derjenigen Körper zusammengestellt, worin niemals zwei Kohlenstoffatome ohne weiteres an einander gelagert sind. Diesen Theil habe ich mit dem Namen Methanderivate bezeichnet,

Digitized by Google

da sich sämmtliche darin beschriebene Verbindungen vom Methan durch Ersetzung der Wasserstoffatome durch andere Elemente oder Atomgruppen herleiten lassen. Darauf stützt sich somit auch die weitere Eintheilung, welche ich kurz in folgender Weise darstelle:

I. H_4C. Methan.

II. $H_3C(\acute{R})$. Methylderivate, d. h. diejenigen Körper, welche sich vom Methan durch Ersetzung eines einzelnen Wasserstoffatoms herleiten lassen.

III. $H_2C(\acute{\acute{R}})$. Methylenderivate, diejenigen Körper, welche sich daraus durch Ersetzung zweier Wasserstoffatome herleiten lassen.

IV. $HC(\acute{\acute{\acute{R}}})$. Formylderivate, diejenigen, worin nur noch ein einzelnes Wasserstoffatom des ursprünglichen Methans übrig bleibt.

V. $C(\acute{\acute{\acute{\acute{R}}}})$. Carbonderivate, worin alle Wasserstoffatome des Methans ersetzt sind.

Die weitere Eintheilungsweise wird bei jeder Gruppe auseinander gesetzt werden.

Wie oben angeführt, lässt sich die Kenntniss jeder Verbindung in diejenige der physikalischen Beschaffenheit, das ist das Verhalten des Körpers an und für sich, und in diejenige der chemischen Beschaffenheit, d. h. das Verhalten anderen Körpern gegenüber, eintheilen. Die Beschreibung jedes Körpers wird somit in zwei Abtheilungen zerfallen (betreffs der ersteren Hälfte möchte ich möglichst ausführlich sein, besondern Werth legend auf diejenigen physikalischen Ergebnisse, welche sich durch Zahlen geben lassen); betreffs der zweiten Hälfte muss ich hier noch mit anführen, dass nur diejenigen Reactionen erörtert werden sollen, die den Körper in Beziehung zu anderen bringen, von denen schon die Rede war. Dadurch wird der Vortheil erzielt, dass jeder Reaction an einer bestimmten Stelle Erwähnung gethan werden muss, und Wiederholung umgangen wird.

Digitized by Google

Hierauf, und nur hierauf, wird sich der erstere Theil dieser Arbeit beschränken; vieles, Beschreibung der Darstellungsweise, Angaben über Vorkommen in Pflanzen etc., das ich zur technischen oder pharmaceutischen und Pflanzenchemie rechne, wird dadurch umgangen und Raum für möglichst ausführliche Fassung desjenigen gewonnen, was dem angegebenen Zweck nahe führt.

Vielleicht wird es dadurch gelingen, ein reineres Bild von der eigentlichen Kohlenstoffchemie zu geben, die immer durch fortwährende Einmischung von Dingen verzerrt wird, die ihr gänzlich fremd sein sollten, und entweder der Physiologie, Technik oder Phyto- und Zoochemie angehören.

Digitized by Google

Digitized by Google

Die

METHANDERIVATE.

Digitized by Google

ABKÜRZUNGEN.

Annalen der Chemie und Pharmacie. A. C.
Annales de Chimie et de Physique. A. P.
Journal für praktische Chemie. J. P.
Poggendorff's Annalen. P. A.
Comptes rendus. C. r.
Philosophical Transactions. P. T.
Philosophical Magazine. P. M.
Proceedings of the Royal Society. P. R.
Wiener Akademische Berichte. W. B.
Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. B. B.
Bulletin de la Société chimique de Paris. S. C.
Dampfdichte. D.
Spec. Gew. S.
Schmelzpunkt. Sm.
Siedepunkt. Sp.
Krystallform. K.
Ausdehnungscoëfficient. A.

Digitized by Google

Der Kohlenstoff (C_n).

Der Kohlenstoff ist von Lavoisier zuerst als Element betrachtet worden. Das Atomgewicht ergab sich:

75,005 (Dumas, Stas. A. P. (3) I. 1.)

75,028 (Erdmann, Marchand. J. P. XXIII. 159).

Vierwerthig (Kekulé) sind die Hauptanziehungsfähigkeiten den Ecken eines regelmässigen Tetraëders zugerichtet, dessen Centrum vom Atom selbst eingenommen wird. (van 't Hoff. Atomlagerungen im Raume).

Bezüglich der Kohlenstoffspectra sei auf die Originalstellen verwiesen: (Swan. A. P. (3) LVII. 363. Attfield. P. M. (4) XXV. 233. Plücker. P. A. CVII. 497. Dibbitz. P. A. CXXII. 497. Morren. A. P. (4) IV. 305. Lielegg. W. B. LVI. (2) 24; LVII. (2) 593. Deville. P. M. (4) XXXVII. 111. Wüllner. P. A. CXXXV. 497. Frankland. P. R. XVI. 419. Watts. P. M. (4) XXXVIII. 249; XL. 100; XLI. 12; XLVIII. 369, 456; XLIX. 104. Smyth. P. M. (4) XLIX. 24.)

Die weitere physikalische Beschaffenheit lässt sich am besten bei jeder Modification anführen, wozu man jetzt Diamant, Graphit und amorphe Kohle zählt.

A. Diamant.

K. Regulair. (Haidinger. W. B. XXXIX. 862. u. A.)

S. 3,529 bei 15° (Halphen. C. r. XL. 3) 3,51432 (Schrötter. W. B. LXIII. (2) 462) 3,51835 (Baumhauer. Arch. Neêrl. VIII. 97) 3,5143 (Schrauf. W. B. LIV. 479.)

A. 0,00000354 bei 40°: Zuwachs 4,32 $(^1/_{10})^8$ pro Grad, woraus sich für $-42°,3$ ein Dichtigkeitsmaximum ergiebt (Fizeau. C. r. LX. 1161; LXII. 1101, 1133; LXVIII. 1128.)

Digitized by Google

Spec. Wärme: 0,14687 (Regnault. A. P. (3) I. 204).
0,1192 (De la Rive, Marcet. A. P. (2) LXXV. 242; (3) II. 121).
0,1483 (Wüllner, Bettendorf. P. A. CXXXIII. 293).

Die Abweichung vom Dulong- und Petit'schen Gesetz wurde von Weber (P. A. CXLVII. 311.) als Folge einer sich mit der Temperatur ändernden spec. Wärme aufgeklärt, und zwar gemäss der Formel:

$$\gamma_t = 0{,}0947 + 0{,}000994\,t - 0{,}000000\,36\,t^2,$$

woraus sich ergiebt, dass die spec. Wärme ein bei 600° fast erreichtes Maximum erlangt, das sich dem Dulong'schen Gesetze anschliesst.

Refractionsäquivalent: 4,85 (Schrauf P. A. CXXXIII. 479.) 5 (Hagen P. A. CXXXI. 117).

B. Graphit.

K. Hexagonal (Mohs W. B. XXXIX 862).
Monoklin: a:b:c = 0,7069:0,5089:1 ab = 88°14'. [1]) (Nordenskiöld. P. A. XCVI. 110).

S. 1,802 — 1,844 bei 20° (Löwe. J. P. LXVI. 186) 2,229 (Kenngott W. B. XIII. 469) 2,273 (Regnault. A. P. (3) I. 204).

A. 0,00002358 bei 40°: Zuwachs 3,03 $(1/10)^8$ pro Grad (Natürl. Graph.).
0,0000162 bei 40°: Zuwachs 3,3 $(1/10)^8$ pro Grad (Retortenkohle) (Fizeau. C. r. LXVIII. 1128).

Spec. Wärme: 0,166 — 0,2036 (Regnault. A. P. (3) I. 204; (4) VII. 450).
0,174 — 0,204 (Kopp. A. C. Suppl. III. 1).
0,1955 (Wüllner, Bettendorf. P. A. CXXXIII. 293).

Weber (l. c.) fand auch hier, dass die spec. Wärme von der Temperatur beeinflusst wird, und zwar nach der Gleichung:

$$\gamma_t = 0{,}1167 + 0{,}0136\,t,$$

[1]) Im monoklinen Systeme werden Klinodiagonal mit a, Hauptaxe mit b, und Orthodiagonal mit c bezeichnet.

Digitized by Google

dass es also eine Temperatur giebt, wobei das Dulong'sche Gesetz anwendbar wird, und, was obige Gleichung nicht ergiebt, anwendbar bleibt.

Die Leitungsfähigkeit für Elektricität fand Matthiessen bei 22° 0,0386 — 0,0693 (Silber bei $0^0 = 100$) (P. A. CIII. 428; Beetz. P. A. CLVIII. 653). Despretz sah in höherer Temperatur den Graphit Dampfform annehmen und sich wieder in der nämlichen Form krystallinisch absetzen; er beobachtete dabei auch Schmelzungserscheinungen. (C. r. XXVIII. 755; XXIX. 48,709; XXX. 367. Elsner. J. P. XCIX. 257). Ebenfalls bildet er sich, wenn der Kohlenstoff aus seiner Lösung in Eisen krystallisirt. (Deville. C. r. XLII. 49).

C. Amorphe Kohle.

Schwierig lässt sich bestimmen, ob die amorphe Kohle eine Modification an und für sich ist, oder nur als Graphit betrachtet werden kann, dem die krystallinische Ausbildung fehlt; es handelt sich also darum, ob wirklich die einzelnen Moleküle in beiden Fällen gleich und nur der Anlagerung nach verschieden sind, oder ob auch in ersterer Hinsicht ein Unterschied besteht. Weber (l. c.) nimmt die Existenz nur zweier Kohlenstoffmodificationen an, die er als durchsichtig und undurchsichtig bezeichnet und deren Unterschied bei höherer Temperatur verschwindet; Graphit und amorphe Kohle würden somit letzterer Modification angehören. Thatsache ist, dass wirklich da, wo die amorphe Kohle zur Krystallisation Gelegenheit findet, immer Graphitbildung erfolgt; so erhielt Deville (l. c.) beispielsweise aus Chlorkohlenstoff und Natrium oder Aluminium amorphe Kohle, während unter denselben Umständen Eisen zur Graphitabscheidung führte; im letzteren Falle waren ja die Krystallisationsbedingungen erfüllt.

S. 2,002 à 2,3 (Violette. A. P. (3) XXXIX. 291) 1,49 (Ventzke. J. P. LXI. 21).

Spec. Wärme: 0,2008 — 0,26085 (Regnault. A. P. (2) LXXIII. 1; (3). I. 204).

0,165 (De la Rive, Marcet. A. P. (2) LXXV. 113).

Digitized by Google

Merkwürdig ist die Porosität der amorphen Kohle und die dadurch veranlasste Aeusserung der Flächenanziehung, besonders dadurch, dass sie sich in ihrem Verhalten der chemischen Wirkung ganz an die Seite stellt und so zu sagen eine Brücke bildet zwischen letzterer und den gewöhnlichen Gravitationserscheinungen. Von eigentlich chemischer Wirkung kann in diesem Falle wohl nicht die Rede sein, da der Kohlenstoff sich den kräftigsten Agentien gegenüber ganz inactiv verhält, und doch schliesst sich diese sogenannte Absorption in so mancher Hinsicht der chemischen Wirkung an, dass es wichtig ist, diese Uebereinstimmung in einzelnen Punkten zu berühren:

1) Bei der Absorption von Gasen durch Kohle tritt Wärmeentwicklung ein, und zwar eine grössere, als durch die einfache Verdichtung, welche dabei stattfindet, bedingt wird; sogar bei Absorption von Flüssigkeiten tritt die nämliche Erscheinung auf. (Favre. C. r. XXXIX. 729; Ventzke. J. P. LVII. 332; Melsens. A. P. (5) III. 522).

2) Nicht alle Körper werden mit gleicher Begierde und, wie die Versuche von Saussure mit Gasen ergeben, in gleicher Menge von der Kohle absorbirt (Bibliothéque Britannique. 1812. 299); wozu Favre bemerkte (l. c.), dass sie sich in dieser Hinsicht gewissermaassen ihrer Verdichtungsfähigkeit gemäss verhalten.

3) Dass jedoch letzteres nicht einzige Ursache ist, zeigt, ausserhalb des schon Mitgetheilten, die Fähigkeit der Kohle, verschiedene Körper ihren Lösungen zu entziehen, und eine Trennung herbeizuführen, die den Folgen einer chemischen Wirkung gleich ist. (Filhol. A. P. (3) XXXV. 206; Ventzke J. P. LVII. 332).

4) Die absorbirten Körper haben, als wären sie in eine chemische Verbindung hineingetreten, andere Eigenschaften erhalten; der Sauerstoff stellt sich dadurch z. B. in seinem geänderten Verhalten dem Ozon ganz nahe. (Calvert. C. r. LXIV. 1246. Stenhouse. Chem. Soc. J. VIII. 105).

Der Unterschied, welcher jedoch sämmtliche Erscheinungen von der eigentlich chemischen Wirkung fernhält, ist das Fehlen

Digitized by Google

einer bestimmten Gewichtsbeziehung zwischen Kohle und absorbirtem Körper; es handelt sich hier nicht um die Gesammtwirkung einer bestimmten Atommenge, also eines bestimmten Gewichts, sondern nur um deren theilweise sich auf die Oberfläche des Körpers beschränkende Aeusserung.

Umwandlungen der verschiedenen Kohlenstoffmodificationen unter sich. Nach Despretz's Angaben ist die Graphitform diejenige, in welcher sämmtliche Kohlenstoffarten in höherer Temperatur sich umgestalten (l. c.). Die amorphen Kohlenspitzen unterlagen dieser Umwandlung bisweilen nach theilweiser Verdampfung; auch niedere, wenn nur anhaltend wirkende Temperaturen (wie z. B. in der Gasretorte), sind für diese Umbildung genügend; Lösung in Eisen und Ausscheidung hat denselben Erfolg. Der Diamant geht bei grosser Hitze zunächst in amorphe Kohle über (Lavoisier, Jacquelin. C. r. XXIX. 48, Schrötter. W. B. LXIII. (2) 462), um schliesslich Graphitform anzunehmen. Es sei hier noch der kleinen Oktaëder Erwähnung gethan, welche Despretz (C. r. XXXVII. 369) zwischen den Kohlenspitzen erhielt und deren Härte derjenigen des Diamantes nahe kam.

Am einfachsten erscheint immerhin die Auffassung, dass neben einander durchsichtiger, amorpher und krystallinisch undurchsichtiger Kohlenstoff besteht, welche bei genügender Hitze sich der Reihe nach umwandeln.

Erklärungsversuche über die Allotropie des Kohlenstoffes. Die verschiedene äussere Beschaffenheit von zwei in der nämlichen Weise zusammengesetzten Körpern kann nur von folgenden Ursachen herrühren:

1) Die den Körper zusammenstellenden Moleküle können wirklich verschieden sein.

2) Die Art und Weise, wie die sonst gleichen Moleküle angeordnet sind, führen den einzigen Unterschied herbei.

Beide werden jedenfalls das Verhalten der Körper an und für sich, also die physikalische Beschaffenheit, bedingen; ersteres hauptsächlich die chemischen Eigenschaften. Sogar könnte man sie als physikalische und chemische Allotropie

Digitized by Google

bezeichnen; Hauptsache bleibt dabei, dass gerade das chemische Verhalten der in Rede stehenden Körper zur Entscheidung dienen kann, dass somit beim inactiven Kohlenstoff dieser Lösung grosse Schwierigkeiten entgegengestellt sind. Kurz werde ich die verschiedenen Meinungen, die darüber geäussert sind, zusammenfassen:

Kolbe, auf die Annahme gestützt, dass der Kohlenstoff als vier- ($\overset{''''}{C}$) und als zweiwerthiges Element ($\overset{''}{C}$) auftreten kann (J. P. (2) VII. 119), stellte folgende Hypothese auf:

$$\text{Diamant: } \overset{''}{C} = \overset{''''}{C} = \overset{''}{C}. \quad \text{Graphit: } \overset{''}{C} = \overset{''}{C},$$

$$\text{Amorphe Kohle: } \overset{''''}{C} \equiv \overset{''''}{C}.$$

Kerckhoff (Arch. Neerl. II. 280) äusserte eine Hypothese, in welcher zugleich das Verhalten des Kohlenstoffs dem Dulong'schen Gesetz gegenüber ins Auge gefasst wurde; das Kohlenstoffatom sollte nämlich in den drei Modificationen aus je vier (amorphe Kohle), drei (Graphit) oder zwei (Diamant) Atomen (C = 12) bestehen, wodurch dann die Atomwärme zum normalen Werthe stieg.

Spring (Ann. d. l. Soc. Géol. Belg. II. 131) machte ganz in derselben Richtung einen Versuch, wählte sich aber je sieben Atome für amorphe Kohle, sechs für Graphit und vier für Diamant als die Verhältnisse der gesammten ein Molekül bildenden Atome; er sah in diesen Zahlen zugleich eine Beziehung zur Krystallform (amorph — 7, hexagonal — 6, regulär — 4).

Derartigen Annahmen liegt der Gedanke zu Grunde, dass nicht jedes Atom an und für sich schwingt, sondern mehrere gruppenweise zusammen, wodurch die nach Dulong und Petit für jedes Atom zur bestimmten Temperaturzunahme nöthige Wärmemenge jetzt für die zusammenschwingende Atomgruppe genügt. Die Zunahme der specifischen Wärme, wie sie Weber fand, würde somit auf eine allmähliche Dissociation dieser Atomgruppen hinweisen, welche bei gänzlicher Trennung zum Normalwerthe führt. Es sei noch bemerkt, dass die

Digitized by Google

Weber'sche Curve für Diamant ganz derjenigen ähnlich ist, welche man bei Dissociationserscheinungen mit wachsender Temperatur erhält.

Wichtig sind derartige Betrachtungen wenigstens deshalb, weil sie einige Aussicht auf Mittel zur Bestimmung der Molekulargrösse im festen oder flüssigen Zustande eröffnen. (Roorda Im Arch. Neerl. X. 4. 55).

In dieser Hinsicht lässt sich der Kohlenstoff noch weiter betrachten:

Groshans (Arch. Neerl. VI. 33) hat meines Wissens zuerst nachgewiesen, dass ein Körper C_3, als normales Glied einer Reihe $C_{n+2} H_{2(n-1)}$ betrachtet, einen sehr niederen Siedepunkt (20°) haben sollte. Victor Meyer (A. C. CLXXX. 192) kam bei ähnlichen Betrachtungen zu dem nämlichen Schlusse für einen Körper C_2; behauptet somit, dass der fast nicht in Dampf zu erhaltende Kohlenstoff, den wir kennen, ein äusserst hohes Condensationsprodukt ist, d. h. ein Körper, dessen Molekül einer grossen Zahl von Atomen zu Grunde liegt. Er führte nebenbei an, dass sich dies als eine Folge der nach den Ecken eines Tetraëders gerichteten Hauptanziehungsfähigkeiten betrachten liess, da in diesem Falle niemals gänzliche Sättigung der gegenseitig gebundenen Kohlenstoffatome eintreten kann, und somit eine starke Condensation veranlasst wird. (Siehe auch van 't Hoff. Maandblad v. Naturw. VI. 1. 50).

In der Bildung von Graphitsäure durch einfache Oxydation des Graphits (Brodie. P. T. 1859. 249; Berthelot. C. r. LXVIII. 185) liegt eine sich hier nahe anschliessende Thatsache; die Formel dieser Verbindung ($C_{11} H_4 O_5$) macht es ja wahrscheinlich, dass sie von einem Kohlenstoffmolekül herrührt, das wenigstens elf Atome enthält.

Hier möchte ich noch der Uebereinstimmung Erwähnung thun, welche oft zwischen dem Verhalten eines Elementes an und für sich und demjenigen in seinen Verbindungen besteht: Der Kohlenstoff, welcher sich in seinen Verbindungen durch die Fähigkeit auszeichnet, seine Atome aneinander zu reihen, hat dieselbe Eigenschaft auch bei seinem Auftreten im freien

Digitized by Google

Zustande erhalten. Noch schlagender ist in dieser Hinsicht der Schwefel, weil sich dabei durch directe Dampfdichte Bestimmung ergiebt, dass seine Moleküle einer ähnlichen Condensation fähig sind, wie schon der hohe Siedepunkt wahrscheinlich macht; dieselbe Fähigkeit, und das ist gerade wichtig, zeigen auch die Schwefelatome in Verbindungen, sie können sich wie der Kohlenstoff aneinander reihen ($K_2 S_5$ etc.).

Ueber die Stellung des Kohlenstoffs in der Reihe der Elemente hier nur ein Wort: er gehört zur Gruppe der im Allgemeinen vieratomig auftretenden Elemente: Kohlenstoff, Silicium, Titanium, Zirconium, Zinn, Lanthanium, Blei und Thorium. (Lothar Meyer. Mod. Theor. 3. Aufl. 293.)

Wichtiger ist es, diejenigen Eigenschaften des Kohlenstoffes kurz anzuführen, wodurch er sich den anderen Elementen gegenüberstellt, weshalb der Lehre seines chemischen Verhaltens ein so grosses Interesse gebührt:

1) Der Kohlenstoff ist im Allgemeinen vierwerthig. Kaum erscheint es nothwendig, den Zusammenhang, welcher zwischen Valenz und Derivatenzahl besteht, Erwähnung zu thun. Ein univalentes Atom wird doch mit n anderen, ebenfalls einwerthig, zu n Verbindungen führen, während ein bivalentes in dem nämlichen Fall zu $\frac{n(n-1)}{1.2}$, ein trivalentes zu $\frac{n(n-1)(n-2)}{1.2.3}$, ein tetravalentes zu $\frac{n(n-1)(n-2)(n-3)}{1.2.3.4}$ führt.

Bei verhältnissmässig grossem Werthe von n wächst also die Derivatenzahl mit der Valenz bedeutend.

2) Die Kohlenstoffatome haben die Fähigkeit, sich aneinander zu reihen. Schon ist erwähnt, dass diese Fähigkeit dem Kohlenstoff selbst auffällige Eigenschaften ertheilt; hier sei noch darauf Nachdruck gelegt, dass dies an und für sich die Ausdehnung der Kohlenstoffchemie nicht bedingen würde; der Schwefel hat beispielsweise bis zum gewissen Grade dieselbe Fähigkeit. Nur das Zusammenfallen davon mit der hohen Valenz führt die grosse Derivatenzahl herbei. Wie auch die

Digitized by Google

Schwefelkette an Atomen wächst, immer bleibt das Ganze bivalent, hat somit immer $\frac{n(n-1)}{1.2}$ Derivate; der vierwerthige Kohlenstoff aber führt in der nämlichen Weise zu Atomgruppen, deren Valenz fortwährend wächst. $(p(h-2)+2$ ist im Allgemeinen der Valenzwerth für p aneinandergereihte Atome, deren Valenz k ist.) (Siehe auch Cayley. B. B. VIII. 1056.)

3) Der Kohlenstoff ist im Stande, mit den meisten Elementen Verbindungen einzugehen. Man könnte das chemische Verhalten als zwischen positiv und negativ in der Mitte stehend betrachten; dadurch ist seine Verbindungsfähigkeit allen, auch sich selbst, wie kein anderes zugewandt; Sauerstoff und Wasserstoff, Stickstoff und Chlor hält es in fast gleich energischer Weise zurück; aber einmal von den Anderen losgetrennt, wird es durch seine Selbstsättigung eins der inactivsten Körper.

Die Bedeutung von derartigen Betrachtungen ist vielleicht nicht zu unterschätzen. Jede Wissenschaft, welche das Studium der uns umgebenden Erscheinungen erzielt, ist gewissermaassen damit verwachsen und behält noch lange die Merkmale davon bei; sie entfaltet sich nicht gleichmässig in allen Richtungen, sondern verzweigt sich über die ordnungslos dahin gehäuften Erscheinungen, um erst später, davon getrennt, als selbstständiges Ganze aufzutreten. Das Gleiche erfuhr auch die organische Chemie; anfangs nur ein Spross, der von chemischem Wissen durch die so zu sagen zufällige Existenz einer Pflanzen- und Thierwelt auswuchs, trennte sie sich davon erst, als sie als die Lehre der Kohlenstoffverbindungen aufgefasst wurde, bildete sich sodann selbstständig weiter und verräth jetzt nur noch in der Nomenclatur ihre Herkunft. Diese freie Entwicklung war es, welche sodann zur genaueren Kenntniss des Kohlenstoffatoms führte und uns jetzt in den Stand setzt, in umgekehrter Richtung zu verfahren: Die Kohlenstofflehre selbst führt zu bestimmten Ansichten über die Pflanzen- und Thierwelt, in chemischer Hinsicht speciell zu der Ursache, welche den Kohlenstoff darin eine so wichtige Rolle spielen lässt.

Digitized by Google

Aus den kurz angeführten chemischen Eigenschaften des Kohlenstoffes erhellt, dass dieses Element, mit Hülfe zweier oder dreier anderer, im Stande ist, die zahllosen Körper zu geben, die für die so verschiedenen Bedürfnisse eines lebendigen Wesens nothwendig sind; aus der fast gleichen Neigung, sich Wasserstoff oder Sauerstoff anzulegen, folgt die Fähigkeit der Kohlenstoffverbindungen, sich abwechselnd für Reductions- und Oxydationsvorgänge zu eignen, wie sie die gleichzeitige Existenz einer Pflanzen- und Thierwelt erfordert. Ein Element, dem letztere Eigenschaft abging, hätte es auch sonst die zuvor besprochene Selbstbindungsfähigkeit des Kohlenstoffes, wäre, wie z. B. das sich ausgeprägt positiv verhaltende Silicium, für einen derartigen Kreisprocess unfähig. Noch sei hier bemerkt, dass die Reduction, von der Kohlensäure ausgehend, niemals zum Kohlenstoff selbst führt, wo dann die schon berücksichtigte Condensation eine chemische Inactivität herbeiführen würde, welche zur weiteren Theilnahme am Kreisprocess sogleich unfähig macht. Am Schluss des zweiten Theiles wird hierauf ausführlich eingegangen werden.

Anfangs war von der Temperatur die Rede, insoweit sie die chemische Beschaffenheit eines Elementes ändert; gleiches erfährt auch der Kohlenstoff. Allmählich verliert er bei steigender Wärme seine Stelle zwischen Wasserstoff und Sauerstoff und wendet sich in seinen Neigungen mehr dem letzteren zu, seine Wasserstoffverbindungen wandeln sich leicht in Oxyde um; die Bedingungen für das Auftreten in einer Pflanzen- und Thierwelt sind ihm dann somit abgegangen. Das Umgekehrte wird wahrscheinlich bei niederer Temperatur stattfinden und sich dabei der Kohlenstoff mehr dem Wasserstoff zuwenden, ein Oxydationsvorgang somit erschwert werden. Man geht also nicht zu weit mit der Behauptung, dass die Existenz der Pflanzen- und Thierwelt die enorme Aeusserung der chemischen Eigenschaften sei, welche das Kohlenstoffatom bei unserer Erdtemperatur hat; dadurch ist somit auch die hervorragende Ausbildung der Kohlenstofflehre bedingt.

Digitized by Google

I. Das Methan, CH_4.

Volta. Op. III.

Physikalische Beschaffenheit. Ein bis jetzt nicht condensirtes Gas. D. 0,558 (Thomsen, Handw. Buch. III. 697) 0,5527 (Regnault, C. r. XXXVI. 676) (Rechnung 0,5528). Das Verhalten dem Druck gegenüber stellte Regnault in die Formel zusammen:

$$\frac{\alpha}{\delta} = \frac{h}{0{,}76}\{1 + 0{,}004585(h - 0{,}76) - 0{,}000421(h - 0{,}76)^2\}$$

worin α die Dichte beim Drucke h, δ diejenige bei 0,76 Mr. bezeichnet („Relation des expériences etc."). Reibungscoëfficient 0,000120 (Meyer. P. A. CXLIII. 14, CXLVIII. 526). S. W. 0,5929 (Regnault, C. r. XXXVI. 676). Brechungsindex C 1,000412; E 1,000471; G 1,000502 (Crouillebois C. r. LXVII. 692). Ueber das Spectrum siehe Wüllner P. A. CXLIV. 481.

Absorptionscoëfficient für Wasser: $0{,}05449 - 0{,}0011807\,t + 0{,}0000102781\,t^2$ (Bunsen. A. C. XCIII. 18); für Kohle 10,01 (Wasserstoff 1; Smith. Chem. News. XVIII. 121).

Chemisches Verhalten. Nur von der Beziehung zum Kohlenstoff selbst kann hier die Rede sein und zwar von der Rückbildung dieses Elementes aus Methan, sodann von dessen Zusammentreten mit Wasserstoff zur Bildung des genannten Produktes.

a. Zersetzung des Methans. Durch Hitze wird das Methan, wenigstens theilweise, in seine Elemente gespalten (Davy, Edinb. Journ. of Sc. IV. 43; Berthelot C. r. LIV. 515); ein Gleiches bewirkt auch der elektrische Funken (Bischoff, Handw. Buch III. 698; Buff, Hoffmann, A. C. CXIII. 129; Berthelot, C. r. LXVII. 1188). Sodann lässt sich der Kohlenstoff vom Wasserstoff durch chemische Agentien trennen, welche letzteren entführen, z. B. durch theilweise Oxydation oder durch Chlor (Dumas. A. C. XXXIII. 187).

b. Bildung des Methans. Schwierig lässt sich entscheiden, ob das Methan sich wirklich aus Kohlenstoff und Wasserstoff zu bilden vermag; bekanntlich führt direkte Ver-

Digitized by Google

einigung von beiden zu Acetylen (Berthelot, A. P. (3) LXVII. 64); da sich aber unter diesen Bildungsumständen auch das Methan in Acetylen umwandeln würde (Berthelot, C. r. LIV. 515), bleibt die Frage, ob direkte Methanbildung erfolgt ist, noch offen. Wirklich entsteht dieses Gas aus beiden Componenten, wenn nur die Umstände eine sofortige Zersetzung des Produktes nicht nothwendig herbeiführen.

1. Einwirkung von Wasserstoff in stat. nasc. auf Kohlenstoff. Kuhlmann (A. C. XXXVIII. 62) beobachtete beim Erhitzen von Kohlenstoff in Ammoniak Methanbildung, welche sich am einfachsten derartig deuten lässt, dass sich der Kohlenstoff zuerst unter Cyanbildung den Stickstoff anlegt, sodann mit dem dabei entstehenden Wasserstoff in Verbindung tritt:

$$(NH_3)_4 + 3C = (NC.NH_4)_2 + CH_4$$

Hierzu muss jedoch bemerkt werden, dass, während Debus (A. C. XXXVIII. 64) die Reaction bestätigt fand, Langlois (ebendaselbst) und Weltzien (A. C. CXXXII. 224) nur Wasserstoffbildung beobachteten:

$$(NH_3)_2 + 2C = (NC.NH_4) + H_2$$

2. Einwirkung von Kohlenstoff in stat. nasc. auf Wasserstoff. Hierauf liesse sich beispielsweise die Methanbildung zurückführen, welche Brodie bei Reduction des Kohlenoxydes in Wasserstoff beobachtete (Chem. News. XXVII. 187). Der hier Anfangs entstehende Kohlenstoff legt sich dem Wasserstoff an:

$$OC + 3(H_2) = H_2O + CH_4$$

3. Einwirkung von Kohlenstoff in stat. nasc. auf Wasserstoff in stat. nasc. Zahllose Bildungsweisen lassen sich hierauf zurückführen, namentlich diejenigen, welche Berthelot beim Erhitzen von Schwefelkohlenstoff mit Schwefelwasserstoff und Kupfer oder Eisen, mit Phosphorwasserstoff und Kupfer, mit Wasser und Eisen (A. P. (3) LIII. 121; Schiel A. C. CIV. 223) beobachtete. Eingehend können hier andere derartige Reactionen nicht angeführt werden, weil dabei vielleicht mehr eine schrittweise Reduction, als eine direkte Verbindung von

Digitized by Google

Kohlenstoff und Wasserstoff stattfindet und in diesen Fällen bei den betreffenden reducirten Körpern von dieser Verwandlung die Rede sein muss.

II. Methylderivate, $R.CH_3$.

Neben dem Methan stellt sich in erster Linie diese Gruppe seiner Derivate, worin nur ein Wasserstoffatom des ursprünglichen Körpers ersetzt ist, die man somit als Methylverbindungen betrachten kann. Die Eintheilung dieser Körper stützt sich ganz auf die Natur der Gruppe *R*, welche das ursprüngliche Wasserstoffatom ersetzt hat und also jedenfalls univalent sein muss. Um die einfachen Glieder den mehrcomplicirteren möglichst voran zu stellen, ist der Eintheilung die Valenz desjenigen Atoms zu Grunde gelegt, das in der Gruppe *R* direkt an Kohlenstoff gebunden vorkommt; für die mögliche Verwickelung dieser Gruppe ist obenbezeichnete Valenz die Bedingung.

Zwar führt die so gewählte Eintheilung zur Feststellung von Valenzen, ist somit durch Lösung einer schwierigen Frage bedingt, die sich nicht ohne Willkür entscheiden lässt. Für den erzielten Zweck ist aber genügend, dem Atome den Werth beizulegen, der am meisten zutrifft. Folgende Eintheilung ist also gewählt:

A. Die Gruppe *R* besteht aus einem einzigen Elemente Cl, Br, J, Fl, K, Na, Li, Rb, Cs, Tl und Ag.

Das Symbol derartiger Verbindungen wird somit: $H_3C.Cl$.

B. Die Gruppe *R* enthält ein direkt am Kohlenstoff gebundenes bivalentes Atom, dessen zweite Valenz anderweitig durch $(\acute{X})$ gesättigt ist. Zu diesen Elementen werden O, S, Se, Te gerechnet und die meisten nicht speciell zu nennenden Metalle.

Das Symbol dieser Reihe wird somit: $H_3C.O(\acute{X})$.

C. Die Gruppe *R* enthält ein direkt an Kohlenstoff gebundenes trivalentes Atom, das weiter durch $(\acute{\acute{X}})$ gesättigt ist; hierzu werden dann die Elemente N, P, V, As, Mb, Sb, Ta, Bi gerechnet.

Digitized by Google

Das Symbol dieser Reihe wird somit: $H_3C.N(\overset{II}{X})$.

D. Schliesslich enthält die Gruppe R ein direkt gebunden quadrivalentes Atom, wozu dann Si, Ti, Zr, Sn, La, Pb und Th zu zählen wären.

Das Symbol dieser Reihe wird somit: $H_3C.Si(\overset{III}{X})$.

A. Erste Gruppe $H_3C.R$; R ist ein univalentes Atom.

1. $H_3C.Cl$ **(Chlormethyl).** Dumas, Péligot. A. P. (2) LVIII. 25.

Physikalische Beschaffenheit. D. 1,731 (Rechnung 1,747). Durch Berthelot bei — 20° à — 22° condensirt (A. P. (3) XLIV. 348). S. p. — 23°73 (Regnault: „Relation etc.")

Dampfspannung (F): l. $F = 5{,}48846 - 2{,}7257704\,\alpha^{t+80}$, worin $l.\alpha = -1{,}996975$ (Regnault. l. c.). Reibungscoëfficient: 0,000116 (Meyer, P. A. CXLIII. 14; CXLVIII. 526).

Chemisches Verhalten. Der Körper bildet sich aus Chlor und Methan im Sonnenlichte (Kolbe, Varrentrapp. A. C. LXXVI. 37): $H_4C + Cl_2 = H_3C.Cl + HCl$.

Dem Wasser gegenüber verhält es sich eigenthümlich, löst sich darin verhältnissmässig leicht; nach Bayer 5,304 vol. bei 7°; 4,172 bei 14°; 3,462 bei 20°; 3,034 bei 20° (A. C. CIII. 181; Dumas, Péligot l. c., Berthelot C. r. XLV. 916); bei 6° erhielt derselbe ein krystallinisches Hydrat; auch Berthelot fand das Nämliche (A. P. (3) XLVI. 488). Dieser Thatsache stellt sich Loir's Beobachtung zur Seite, der eine ebenfalls krystallinische Verbindung mit Schwefelwasserstoff erhielt (C. r. XXXIV. 547).

2. $H_3C.Br$. **(Brommethyl).** Pierre. Journal de Pharm. (3) XIII. 157.

Physikalische Beschaffenheit. D. 3,253 (Rechnung: 3,287) (Bunsen. Gasom. Meth. 122).

S. p. 13° bei 0,759 Mr. S. g. 1,66443.

A. $0{,}0010616818 + 0{,}0_{(6)}33153\,t + 0{,}0_{(6)}1138\,t^2$ (Pierre. A. P. (3) XV. 325).

Digitized by Google

In chemischer Hinsicht kann hier nur von dem krystallinischen Hydrat, das Berthelot erhielt (A. P. (3) XLVI. 488), die Rede sein.

3. $H_3C.J$ **(Jodmethyl).** Dumas, Péligot. l. c.

Physikalische Beschaffenheit. D: 4,883 (Rechnung 4,913).

S. p. 43°,8 bei 0,7502 Mr. (Pierre l. c.) 42°,2 bei 0,752 (Andrews Chem. Soc. J. I. 27). Latente Dampfwärme 46,1 (Andrews. l. c.).

S. g. 2,237 bei 22° (Dumas, Péligot) 2,1992 (Pierre l. c.) 2,2636 (Hagen. P. A. CXXXI. 117). A: 0,0011995908 + $0{,}0_{(5)}2163\,t$ + $0{,}0_{(7)}1\,t^2$ (Pierre. l. c.). Brechungsindex: A 1,52434, B 1,54243, G 1,55387 (Haagen l. c.).

Chemisches Verhalten. a. Beziehung zum Methan. Durch Reduction lässt es sich darin zurückführen:

1) Mit Hülfe von Jodwasserstoff (Butlerow. A. C. CXLIV. 36)

$$H_3CJ + JH = J_2 + CH_4$$

2) Mit Hülfe von Wasserstoff in stat. nasc. So verwandelte sich das Jodmethyl in Methan, als Burkheimer und Frankland (A. C. CXVI. 329) dasselbe in ätherischer Lösung mit Natrium zusammenbrachten; ebenfalls auch mit Hülfe des Kupferzinkelementes (Gladstone. Tribe. B. B. VI. 455).

b. Beziehung zu Chlormethyl. Das Chlor an und für sich zersetzt schon das Jodmethyl im Sonnenlicht unter Bildung von Chlormethyl (Pierre. Journ. de Pharm. (3) XIII. 156); Chlorjod vermittelt das Nämliche (Friedel, Sylva. S. C. (2) XVII. 537).

Auch Quecksilberchlorid tauscht mit Jodmethyl die Halogenen um: $(H_3CJ)_2 + HgCl_2 = (H_3CCl)_2 + HgJ_2$ (Schlagdenhausen. Journ. d. Pharm. (3) XXIX. 247).

Schliesslich sei noch die Zersetzung erwähnt, welche das Jodmethyl im Sonnenlicht unter Jodausscheidung erfährt.

Digitized by Google

Betrachtungen über das Verhalten des Methyls den Halogenen gegenüber.

1) Ganz dem Wasserstoffe ähnlich äussert sich das Methyl dem Chlor gegenüber heftiger wie gegen Brom und schliesslich gegen Jod.

2) Als erste Folge davon zersetzt sich das Jodmethyl schon an und für sich im Sonnenlichte, während die entsprechenden Chlor- und Bromverbindungen dazu unfähig sind.

3) In zweiter Linie lässt sich durch Chlor das Jod in Jodmethyl ersetzen.

4) Sodann ist die Wasserstoffverbindung des Methyls, das Methan, im Stande, durch Chlor in die entsprechende Chlorverbindung übergeführt zu werden, während Jod dazu unfähig ist. Bei der Bildung des Chlormethyls finden nebeneinander zwei Reactionen statt, Bildung von Chlormethyl und Salzsäure, die grössere Bindungsneigung des Wasserstoffes zum Chlor dem Jod gegenüber unterstützt den Vorgang bei diesem Processe.

5) Hieran schliesst sich die Thatsache, dass Jodwasserstoff Jodmethyl zu Methan zurückführt. Nicht nur bleibt die Bildung von Jodmethyl vermittelst Jod und Methan aus, sie vollzieht sich sogar in umgekehrtem Sinne, und der Unterschied von Chlor und Jod, Methyl gegenüber, charakterisirt sich am schärfsten in den beiden Gleichungen:

$$H_3C.H + Cl_2 = H_3C.Cl + ClH \qquad H_3C.J + JH = H_3C.H + J_2$$

4. $H_3C.Fl$ **(Fluormethyl).** Dumas, Péligot (l. c.).

D. 1,186 (Rechnung 1,176). Gas, das sich bei 15° in $^1/_8$ Vol. Wasser löst.

B. Zweite Gruppe: $H_3C.R$; *R* enthält ein direkt am Kohlenstoff gebundenes bivalentes Element. Bei Eintheilung dieser Gruppe lässt sich somit am einfachsten dieses Element selbst zu Grunde legen. In erster Linie steht der Sauerstoff, also die Verbindungsreihe vom Gesammtsymbol: $H_3C.O(\acute{X})$. Die Einfachheit der Gruppe $(\acute{X})$ bedingt hier den Platz, welchen der betreffende Körper einnimmt:

Digitized by Google

1. $H_3C.OH$ **(Methylalkohol).** Taylor. 1812.

Physikalische Beschaffenheit. D. 1,12 (Dumas, Péligot. l. c.) (Rechnung 1,107). Sp. 66°,5 (Dumas, Péligot) 60° (Kane. A. C. XIX. 164), 65° (Kopp. A. C. LV. 195) 60°,5 (Delffs. A. C. XCII. 277) 65°,5 — 65°,7 (Kopp. P. A. LXXII. 49) 66°,3 bei 0,759 Mr. (Pierre A. P. (3) XV. 358) 65°,8 bei 0,767 Mr. (Andrews. Chem. Soc. J. I. 27) 58°,6 bei 0,7574 Mr. (Dupré. L. P. XX. 336). Latente Dampfwärme 26,386 (Favre, Silbermann. C. r. XXIII. 413) 26,37 (Andrews. l. c.). Die Dampfspannung (F) gab Regnault durch die Formel:

$$\text{l.F} = 5{,}3214897 - 4{,}320622\,\alpha^{t+14} \quad (\text{l}.\alpha = 1{,}9969288)$$

S. g. 0,798 bei 20° (Dumas, Péligot) 0,7973 bei 15° (Graham. P. T. 1861. 373) 0,8142 (Kopp. A. C. XCIV. 257) 0,807 (Deville. A. P. (3) V. 139) 0,8207 (Pierre A. P. (3) XV. 358) 0,7964 (Landolt. P. A. CXXIII. 595) 0,81371 bei 10° (Dupré. l. c.).

A. $0{,}0011855697 + 0{,}0_{(5)}15649\,t + 0{,}0_{(8)}91\,t^2$ (— 38° bis + 69°,4 Pierre l. c.)

$0{,}0011342 - 0{,}0_{(5)}13635\,t + 0{,}0_{(8)}87\,t^2$ (0 bis + 61°,2 Kopp. A. C. XCIV. 257). Spec. Wärme 0,67127 (Favre, Silbermann. C. r. XXIII. 413) 0,593 (Regnault) 0,613 (Andrews. Chem. Soc. J. I. 27) 0,645 (Kopp. P. A. LXXV. 98) 0,58325 (Dupré. l. c.). Brechungsindex: bei 9°,5 1,3269 (Delffs. Jahrb. Pharm. I. 1) bei 15°,5 B 1,3349; C 1,3352; D 1,3364; E 1,3387; F 1,3404; G 1,3432; H 1,3479 (Crouillebois. A. P. (4) XXII. 139); 1,3358 (Deville. l. c.) Gladstone bestimmt dieselbe bei verschiedenen Temperaturen; davon hier nur bei 0°: A 1,3378; H 1,3519; bei 50°: A 1,3187; H 1,3331 (A. P. (3) LVIII. 121). Landolt findet A 1,32789; B 1,3332; G 1,33621 (P. A. CXXII. 545; CXXIII. 595). Die Transpirationszeit fand Graham: 0,63 bei 20° (P. T. 1861. 373); die Zusammendrückbarkeit: 0,0000913 bei 13°,5 (Grassi. A. P. (3) XXXI. 437) 0,00010879 (Dupré. l. c.); über Capillarwirkung siehe: Simon (A. P. (3) XXXII. 5) und Dupré. l. c.

Chemisches Verhalten. a. Verhalten gegenüber Wasser. Dass beim Zusammenbringen von Methylalkohol

Digitized by Google

und Wasser nicht einfache Mischung stattfindet, zeigen alle dabei eintretenden Erscheinungen. Ueberall da, wo man eine bestimmte chemische Verbindung als Product noch nicht aufgefunden hat, ist eine derartige Einwirkung von grossem Interesse, um die Mittel kennen zu lernen, deren Anwendung über die Natur einer Reaction Näheres ergiebt, ohne sich geradezu dem Reactionsproducte selbst zuwenden zu können.

In erster Linie steht die Wärmebildung als Maass einer eingetretenen Reaction; sie ward in diesem Falle von Favre bestimmt (C. r. LIX. 783); folgende Zahlen ergeben das Resultat für die calorische Wirkung beim Zusammenbringen von einem Molekül Alkohol mit je vier Molekülen Wasser:

605,16; 336,82; 197,78; 126,65; 62,57; 54,97; 46,12; 36; 19,26

(siehe auch Dupré's Bestimmungen. l. c.).

Sofort ergiebt sich hieraus, dass die Wärmebildung nicht dem Wasserzusatze proportional ist, dass somit das zugesetzte Wasser nicht eine proportionale Menge Alkohol bindet, wie beispielsweise Schwefelsäure in eine Lösung von Kalihydrat. Es handelt sich hier um eine Reaction, die zur Bindung von Methylalkohol und Wasser führend, sogleich durch die freie Zersetzung des Reactionsproductes beschränkt ist. Folgendermaassen liess sie sich in einfacher Weise betrachten: Bringt man eine gewisse Anzahl von Molekülen Alkohol (1) mit einer wechselnden Menge Wasser (p) zusammen, entsteht dadurch eine Verbindung von beispielsweise 1 Alkohol und n Wassermolekülen und sind in einem bestimmten Momente y Moleküle dieses Productes gebildet, so sind jetzt zusammen in der Flüssigkeit: $1 - y$ Alkoholmoleküle, $p - ny$ Wassermoleküle und y Moleküle der Verbindung; ist der Gesammtraum V, so wird die Neubildung des Productes bedingt durch:

$$\frac{d.y_1}{d.t} = c_1 \frac{(1-y)(p-ny)}{V}$$

die Zersetzung durch:

$$\frac{d.y_2}{d.t} = c_2 y,$$

Digitized by Google

worin c_1 und c_2 resp. Einwirkungs- und Zersetzungscoëfficient bezeichnen; die Totalneubildung, somit:

$$\frac{d.y}{d.t} = \frac{d.y_1}{d.t} - \frac{d.y_2}{d.t}$$

erreicht eine Grenze für den Fall:

$$c_1 \frac{(1-y)(p-ny)}{V} = c_2 y$$

wodurch also die Totalmenge des gebildeten Productes als Function von n und V gegeben wird. Das Gesammtvolumen (V) lässt sich näher deuten, wenn man das Molekularvolum von Alkohol, Wasser und Verbindung als m_1, m_2 und m_3 annimmt, wodurch: $V = m_1(1-y) + m_2(p-ny) + m_3 y$. Da V nahezu constant bleibt, konnte man die einfache Gleichung

$$y = k(1-y)(p-ny)$$

wählen, deren Ergebniss ganz der Art der Wärmebildung entspricht. Derartige Betrachtungen öffnen die Aussicht, den Werth von n, somit die Natur der gebildeten Verbindung, durch den Gang des calorischen Effects zu bestimmen.

Nicht nur die Wärmebildung, sondern auch die begleitende Contraction deutet auf chemische Wirkung hin. Ure bestimmte das S. g. der Mischungen (P. M. (3) XIX. 511)

100% Alk.	0,8136	60% Alk.	0,922
90 „ „	0,8437	50 „ „	0,9414
80 „ „	0,8727	40 „ „	0,9564
70 „ „	0,8994	35,71 „ „	0,962

Die hieraus berechnete Contraction ergiebt zwischen 50 und 60 ein Maximum, und meistens schliesst man, dass die dabei stattfindenden Mischungsverhältnisse dem eigentlichen Bindungsverhältnisse gleich zu stellen sind. Obige Betrachtungen zeigen aber sofort die Unrichtigkeit davon: Die Dichte der Mischung ergiebt sich, das Molekulargewicht von Alkohol und Wasser mit resp. M_1 und M_2 bezeichnend, als:

$$D = \frac{M_1 + pM_2}{m_1(1-y) + m_2(p-ny) + m_3 y}$$

Digitized by Google

und die sich hieraus herleitende Contractionsgrösse zeigt kein Maximum für den Fall n = p.

Deville bestimmte gleichzeitig den Brechungsindex (A. P. (3) V. 139):

100 %	Alk.	0,807	1,3358	40 %	Alk.	0,9429	1,3452
90 „	„	0,8371	1,3405	30 „	„	0,9576	1,3428
80 „	„	0,8619	1,3429	20 „	„	0,9709	1,3394
70 „	„	0,8873	1,3452	10 „	„	0,9751	1,338
60 „	„	0,9072	1,3462	5 „	„	0,9857	1,336
50 „	„	0,9232	1,3462	(siehe auch Dupré. l. c.).			

Das besprochene Contractionsmaximum fällt hier dem Landolt'schen Gesetz gemäss mit dem Maximum des Refractionsindex zusammen.

Graham (P. T. 1861. 373) bestimmte die Transpirationszeit von Mischungen und fand ein Maximum für diejenige, welche der Zusammensetzung $H_3C.OH + 3H_2O$ entspricht. Da bis jetzt die Transpirationszeit eines Gemisches nicht auf diejenige der Theile zurückführbar ist, lässt sich aus dem gefundenen Maximum auf die Art der entstandenen Verbindung kein Schluss ziehen.

Die Arbeit Dupré's über Methylalkohol und Wasser sei hier noch erwähnt (R. P. XX. 336). Wie schon angeführt bestimmte er die Mischungswärme, sodann auch das spec. Gewicht, Capillarverhalten, Zusammendrückbarkeit, spec. Wärme und Siedepunkt. Die durch Rechnung gefundenen Mittelwerthe ergaben die grösste Abweichung für Siedepunkt und Capillarverhalten bei 20 bis 30 % Alkoholgehalt, für spec. Gewicht und Zusammendrückbarkeit zwischen 50 und 60 %, für spec. Wärme zwischen 40 und 50 %.

Schliesslich seien noch der Versuche Hunter's (Chem. Soc. J. (2) VI. 186), der die Absorption von Dampfmischungen der beiden Körper für Kohle bestimmte, Erwähnung gethan.

b. Beziehung zu Methan. Nach Maumené (S. C. XIX. 243) lässt sich das Methan durch directe Oxydation theilweise in Methylalkohol überführen.

Digitized by Google

Thénard bewirkte umgekehrt die Reduction des letzteren zu Methan durch die sogenannte „effluve électrique“ (C. r. LXXVI. 1508), wobei man zunächst an Wasserstoffbildung und dadurch herbeigeführte Reduction zu denken hat.

c. Beziehung zu Chlormethyl. Nach Berthelot (A. P. (3) LII. 97) bildet sich der Methylalkohol hieraus durch Einwirkung von Kali:

$$H_3C.Cl + KOH = H_3C.OH + KCl.$$

Umgekehrt lässt sich letzterer leicht in Chlormethyl überführen. Sämmtliche dazu geeignete Reactionen passen sich dem einfachen Schema an:

$$H_3C.OH + Cl(\acute{X}) = H_3C.Cl + (X).OH.$$

Der specielle Fall $(\acute{X}) = H$ ergiebt:

$$H_3C.OH + ClH = H_3C.Cl + H.OH.$$

Zu dieser Umwandlung ist der Methylalkohol fähig (Berthelot. A. P. (3) LII. 97), besonders dann, wenn die Salzsäure bei Anwesenheit von Methylalkohol gebildet wird, beispielsweise durch Schwefelsäure und Chlornatrium (Dumas, Péligot. l. c.), oder wenn, wie auch schon im wesentlichen hier der Fall ist, wasserentziehende Mittel, wie Chlorzink, Chlorcalcium und Chloreisen (Groves. A. C. CLXXIV. 372) zugegen sind.

Ganz wie Salzsäure, wirken auch andere Chlorverbindungen, $Cl(\acute{X})$, wobei die Reactionsfähigkeit durch die Neigung der Gruppe $(\acute{X})$, sich dem Hydroxyl anzulegen, bedingt wird. So fünffach Chlorphosphor:

$$\begin{aligned} H_3C.OH + Cl.PCl_4 &= H_3C.Cl + HOPCl_4 \\ &= H_3C.Cl + HCl + OPCl_3 \end{aligned}$$

Trichlorphosphor (Schiff. A. C. CIII. 164), Chlorschwefel (Carius. A. C. CX. 209), Chlorantimon, Chloreisen und Chlorzinn (Kuhlmann. A. C. XXXIII. 213) erfüllen denselben Zweck.

Die Identität des in dieser Weise aus Methylalkohol und Salzsäure gebildeten Chlormethyls mit dem aus Methan erhaltenen wurde von Berthelot dargethan (A. P. (3) LII. 98);

Digitized by Google

wenigstens, und derartig relativ sind immer solche Bestimmungen, liess sich kein Unterschied aufweisen.

d. Beziehung zu Brommethyl. Vermittelst Bromphosphor, der sich in der Flüssigkeit aus beiden Elementen bilden lässt, wird der Methylalkohol in Brommethyl übergeführt (Pierre. Journ. de Pharm. (3) XIII. 157).

e. Beziehung zu Jodmethyl.

Jodwasserstoff bildet Methylalkohol in Jodmethyl um (Sylva. A. P. (5) VII. 429); es lässt sich in der Flüssigkeit vermittelst Jodkalium und Salzsäure entwickeln (Wanklyn. S. C. VII. 92; de Vry. Journ. de Pharm. (3) XXXI. 169); auch Jod und Phosphor verhalten sich dem Chlorphosphor analog (Dumas, Péligot l. c. Landolt. A. C. LXXXIV. 44).

Fasst man schliesslich das Verhalten von Methylalkohol zu den schon besprochenen Körpern zusammen, so ergiebt sich Folgendes:

1) Der Wasserstoff des Methans lässt sich durch einfache Oxydation in Hydroxyl überführen und umgekehrt.

2) Das an Methyl gebundene Chlor lässt sich nur durch Kaliumhydroxyd in Hydroxyl umwandeln.

3) Die Hydroxylgruppe an Methyl gebunden, lässt sich durch die Halogene vermittelst deren Wasserstoffverbindung ersetzen.

Der Gesammtcharakter des Methylalkohols ist somit demjenigen einer Hydroxylverbindung von einem Metall etwa wie Zinkoxydhydrat ähnlich, das Methyl selbst ist also bestimmt positiv. Nur sei noch bemerkt, dass wenn auch die Natur der Reactionsvorgänge diesen Charakter hat, die Vorgänge selbst immer durch ein langsames Fortschreiten, man könnte sagen, durch einen kleinen Einwirkungscoëfficienten ausgeprägt sind.

Molekularverbindungen vom Methylalkohol.

Wo schon das Verhalten dem Wasser gegenüber als die bestimmte Aeusserung von chemischen Wirkungen aufgefasst

Digitized by Google

werden musste, wobei es jedoch nur indirecte Mittel gab, den Reactionsvorgang zu bestimmen, hat der Methylalkohol anderen Körpern gegenüber Bindungsfähigkeiten, deren Wirkung nicht durch Zersetzung des Products beschränkt wird, oder wobei jedenfalls der Zersetzungscoëfficient bedeutend kleiner ist:

$CaCl_2 . 4 (H_3C.OH)$. Dumas, Péligot. l. c.

$SbCl_5 . H_3C.OH$. Sm. p. 81°. Williams Chem. News. XXXIII. 256.

Weniger ausgeprägt (obige Producte sind krystallinisch, also bestimmt chemische Individuen) sind Verbindungen des Methylalkohols mit Eisen-, Zinnchlorid, Fluorbor und Fluorsilicium, welche sämmtlich, wie auch die beiden oben bezeichneten Körper, den Methylalkohol über den Siedepunkt zurückhalten, bei starker Hitze anderweitige Zersetzungen herbeiführen, in Wasser aber Methylalkohol abgeben (Kuhlmann. A. C. XXXIII. 213).

Wie schon früher erwähnt, lässt sich die Existenz von Molekularverbindungen zweiartig deuten: in erster Linie kann sie Folge sein der Aeusserung von bis jetzt unberücksichtigten Valenzen eines oder mehrerer der zusammengetretenen Atome; sodann kann aber auch der Bau des Ganzen neue Hauptanziehungsrichtungen, Valenzen herbeiführen. Darüber lässt sich nur durch Betrachtung einer grösseren Zahl entscheiden, und in dieser Beziehung stellt sich der Methylalkohol neben Wasser und andere Körper, wovon nachher die Rede, dadurch ausgeprägt, dass sie ein Sauerstoffatom gemein haben. Somit liess sich behaupten, dass die neu auftretenden Valenzen davon herrühren.

Metallderivate des Methylalkohols (Methylate).

$H_3C.OK$ und $H_3C.ONa$. Kaliummethylat. Natriummethylat. Dumas, Péligot. l. c.

Beide sind durch Einwirkung der betreffenden Metalle auf Methylalkohol erhalten, ebenso auch die Thalliumverbindung: $H_3C.OTh$. Thalliummethylat. (Lamy. A. P. (4) III. 373).

Digitized by Google

$(H_3C.O)_2$. Zn. Zinkmethylat. (S. C. Butlerow. 1864. 116).

Vielleicht wäre auch hierzu die Verbindung zu zählen, die Dumas und Péligot aus Bariumoxyd und Methylalkohol erhielten: $BaO(HOCH_3)_2$, vielleicht eine Molekularverbindung von $Ba\begin{matrix}OCH_3\\OH\end{matrix}$ und $H_3C.OH$ möglicherweise einfach $Ba(OCH_3)_2$.

Diese Körper sind in mancher Hinsicht merkwürdig; zunächst zeigen sie, dass gemäss der für Methylalkohol gewählten Constitutionsformel ein Wasserstoffatom den drei anderen gegenübersteht und sich durch Metalle ersetzen lässt, während dazu die übrigen unfähig sind, ganz wie die Wasserstoffatome des ursprünglichen Methans. Wie immer, legt sich auch im Methylalkohol ein Metall gern dem Sauerstoff an.

Eigenthümlich ist sodann das Verhalten dieser Verbindungen dem Wasser gegenüber, wodurch eine Zersetzung nach der Gleichung:

$$H_3C.OK + H_2O = H_3C.OH + KOH$$

eintritt.

Das Wasser verhält sich dem Methylalkohol gegenüber als eine stärkere Säure und entnimmt ihm das Metall. Nur erfahren nicht alle Moleküle die gleiche Zersetzung, da auch Kali bei der Lösung im Methylalkohol zur Bildung von Kaliummethylat führt (Berthelot. A. P. (3) LIV. 87):

$$H_3C.OH + KOH = H_3C.OK + H_3O$$

Wo beim Zusammenbringen von Methylalkohol und Wasser Verbindung durch Zersetzung beschränkt war, handelt es sich hier um zwei Verbindungsvorgänge oder doppelte Umtausche, deren Folge gerade entgegengesetzt ist. Ein genaues Bild von derartigen Reactionen lässt sich wieder durch eine Formel geben, die wie früher der Gesammtausdruck einer bestimmten Reihe von Vorgängen ist. Bringt man einerseits Kaliummethylat mit Wasser und Methylalkohol zusammen, deren Molekülzahlen resp. 1, p und q, und sind in einem bestimmten Momente beispielsweise y Kalimoleküle gebildet, so enthält die Flüssig-

Digitized by Google

keit $1-y$ Methylat, $p-y$ Wasser, $q+y$ Methylalkohol; die Zersetzung des Methylats ergiebt sich dann durch:

$$\frac{d.y_1}{d.t} = c_1 (p-y)(1-y) \times \frac{1}{V}$$

die Bildung durch:

$$\frac{d.y_2}{d.t} = c_2 \frac{y(d+y)}{V}$$

somit erreicht die Gesammtbildung:

$$\frac{d.y}{d.t} = \frac{d.y_1}{d.t} - \frac{d.y_2}{d.t}$$

eine Grenze, wenn:

$$c_1 (p-y)(1-y) = c_2 y (d+y),$$

welche Gleichung die Totalmenge des gebildeten Kali's in Function der einwirkenden Körper ergiebt. Auf die Folgen dieser Gleichung, deren Anwendbarkeit in anderen Fällen dargethan wurde, wird nachher zurückgekommen werden (B. B. X. 669).

Kaum ist nothwendig, hier zu erörtern, dass bei der Zersetzung des Zinkmethylates z. B. fast totale Umwandlung möglich ist, weil hier eines der Zersetzungsproducte durch seine Unlöslichkeit sich der Reaction entzieht und diese somit nicht mehr zu beschränken im Stande ist.

Schliesslich sei auch hier bemerkt, dass sich der Methylalkohol einem Metallhydroxyd, beispielsweise dem Natriumhydroxyd, ähnlich verhält; wie da, lässt sich durch Natrium der Wasserstoff ersetzen, wobei aber das Product vom Wasser angegriffen wird, ganz wie das Methylat. Eigenthümlich ist in beiden Fällen die hemmende Wirkung, die von einer positiven an Sauerstoff gebundenen Gruppe auf den negativen Charakter dieses Atoms ausgeübt wird.

Ester vom Methylalkohol.

Im Allgemeinen lässt sich eine Säure bezeichnen durch das Symbol: $(\overset{n}{Z})(OH)_n$, worin $(\overset{n}{Z})$ ein n-basisches Säure-

Digitized by Google

radical darstellt; bei Zersetzung einer gewissen Zahl (p) Wasserstoffatome durch Methylgruppen erhält man das Gesammtsymbol der hier bezeichneten Körperklasse: $(\overset{n}{Z})(OH)_{n-p}(OCH_3)_p$. Gewöhnlich theilt man sie in zwei Gruppen ein:

1. $p < n$. Also eine Reihe, welche $n-1$ der obigen umfasst und deren Glieder sich als $(n-p)$-basische Säuren verhalten, somit Estersäuren genannt werden.

2. $p = n$. Also ein einziger Körper $(\overset{n}{Z})(OCH_3)_n$, dem der saure Charakter abgeht, demnach Ester genannt wird.

Die mögliche Esterzahl ist somit von der Basicität der Säure abhängig; um wieder das einfachere in erste Linie zu stellen, wird diese Zahl der Eintheilung zu Grunde gelegt werden.

I. Erste Gruppe. $n = 1$. Esterderivate einbasischer Säuren. Da p mindestens gleich 1 sein muss, ist hier nur ein Fall möglich $p = n$, somit enthält diese Reihe nur neutrale Ester.

A. $H_3C.O.NO$ (Methylnitrit). Strecker. (A. C. XCI. 76). Sp. -12^0. Bildet sich aus Säure und Alkohol, wenn erstere in der Flüssigkeit sich aus Kupfer und Salpetersäure bildet. Durch Kali wird der Körper in Nitrit und Methylalkohol zersetzt.

B. $H_3C.O.NO_2$ (Methylnitrat). Dumas, Péligot (l. c.) Sp. 66^0. S. 1,182 bei 22^0. Bildet sich ebenfalls aus Säure und Alkohol, besonders wenn erstere sich (aus Salpeter und Schwefelsäure) in der Flüssigkeit erst bildet; oder durch wasserentziehende Mittel (Schwefelsäure) unterstützt wird (Chapman Smith. Chem. Soc. J. (2) V. 576).

Die Zersetzung durch Kali führt den Körper wieder in Säure und Alkohol zurück; Natrium führt zu Nitritbildung.

II. Zweite Gruppe. $n = 2$. Esterderivate zweibasischer Säuren. Hierher gehören zwei Reihen:

$p = 1$: $(\overset{''}{Z})(OH)(OCH_3)$: Einbasische Estersäuren.

$p = 2$: $(\overset{''}{Z})(OCH_3)_2$: Ester.

Digitized by Google

A. Ester der Schwefelsäure. Wird der Schwefelsäure die unsymmetrische Constitution HOSOOOH beigelegt, so sind zwei Derivate ersterer Art möglich und zwar $H_3COSOOOH$ und $HOSOOOCH_3$. Davon ist eins sicher bekannt:

Methylschwefelsäure. Dumas, Péligot (l. c.).

Ein fester Körper direct aus Methylalkohol und Schwefelsäure erhalten, von Berthelot auch vermittelst Chlormethyl und saurem Silbersulfat (A. P. (3) LII. 97) dargestellt:

$$H_3C.Cl + AgSO_4H = H_3C.SO_4H + AgCl.$$

Wasser zersetzt es unter Bildung von Schwefelsäure und Methylalkohol.

Seinem Verhalten als einbasische Säure gemäss führt es zu einer Salzreihe, wovon hier nur das Wichtigste erwähnt werden soll:

$2(SO_2\begin{matrix}OK\\OCH_3\end{matrix}) + H_2O$. Methylschwefelsaures Kalium. K. Monoklin a:b:c = 1,0505 : 1 : 1,5705 ac = 86° 51'5. (Schabus „Bestimmung der Krystallgestalten etc.").

$(H_3CO.SO_2.O)_2Ba + 2H_2O$. Methylschwefelsaures Barium. K. Monoklin a:b:c = 1:1,907:0,824 ac = 83° 30' (Schabus l. c.). Church erhielt ein isomeres Salz (P. M. (4) X. 40 (4) XI. 68), wovon die Existenz sich aus der unsymmetrischen Constitution der Schwefelsäure wenigstens als möglich betrachten lässt.

Schliesslich sei nur erwähnt, dass sämmtliche Methylschwefelsäuresalze der doppelten Zersetzung äusserst fähig sind, die allgemein durch folgende Formel bezeichnet wird:

$$(MOSO_2O)CH_3 + M(\acute{X}) = (\acute{X})CH_3 + M_2SO_4$$

So erhielten beispielsweise Dumas und Péligot aus dem Kaliumsalz und Fluorkalium Fluormethyl:

$$(KOSO_2O)CH_3 + KFl = FlCH_3 + K_2SO_4$$

Digitized by Google

Schwefelsaures Methyl. Dumas, Péligot (l. c.).

D. 4,565 (Rechnung 4,3596). Sp. 188° bei 0,761. S. 1,324 bei 22°. Bildungsweisen:

1. Aus Schwefelsäure und Methylalkohol.

2. Durch Erhitzung von einigen Methylsulfaten; der hierbei stattfindenden Reaction lässt sich obiges Schema für den doppelten Umtausch von Methylsulfaten zu Grunde legen, wenn darin für (X) die Gruppe ($H_3C.O.SO_2.O$) gestellt wird:

$$(MOSO_2O)CH_3 + M(O.SO_2.O.CH_3) = (H_3COSO_2.O)CH_3 + M_2SO_4$$

3. Aus Sulfurylhydroxylchlorid und Methylalkohol:

$$HO.SO_2.Cl + 2HOCH_3 = H_3COSO_2OCH_3 + H_2O + HCl.$$

(Orlowsky. B. B. VIII. 332; Mazurowska. J. P. (2) XIII. 161).

Mit Wasser zersetzt sich der Schwefelsäureester in Alkohol und Säure. Ebenfalls des doppelten Umtausches fähig, führt dieselbe beispielsweise Chlornatrium zu Chlormethyl um (Dumas, Péligot. l. c.):

$$SO_2(OCH_3)_2 + 2ClNa = SO_2(ONa)_2 + 2ClCH_3$$

Chlorschwefelsäure Methylester ($SO_2\begin{matrix}OCH_3\\Cl\end{matrix}$). Behrend. J. P. (2) XV. 1. Sp. 80°. Bildet sich aus Sulfurylchlorid und Methylalkohol:

$$SO_2Cl_2 + HOCH_3 = ClSO_2(OCH_3) + HCl.$$

Von Wasser wird er sofort in Methylschwefelsäure umgewandelt:

$$ClSO_2(OCH_3) + H_2O = HCl + SO_2\begin{matrix}OH\\OCH_3\end{matrix}$$

Sulfaminsäure Methylester. ($SO_2\begin{matrix}OCH_3\\NH_2\end{matrix}$). Dumas, Péligot. l. c. Bildet sich aus Schwefelsäure Methylester und Ammon:

$$SO_2\begin{matrix}OCH_3\\OCH_3\end{matrix} + NH_3 = SO_2\begin{matrix}NH_2\\OCH_3\end{matrix} + HOCH_3$$

B. Ester der schwefligen Säure. Betrachtet man die schweflige Säure als HSOOOH, so gehörte hierher der

Digitized by Google

jedoch unbekannte Körper $HSOOOCH_3$. Nur sind die sich vom isomeren $HOSOOH$ herleitenden Derivate studirt worden.

Schwefligsäure Methylester ($H_3COSOOCH_3$). Carius. A. C. CX. 209, CXI. 96. D. 3,655—3,703 (Rechnung 3,796). Sp. 121°,5 bei 0,7554. S. 1,0456 bei 16°,2.

Es bildet sich bei Einwirkung des Chlorids der schwefligen Säure auf Methylalkohol:

$$ClSOCl + 2HOCH_3 = H_3COSOOCH_3 + 2HCl.$$

Ebenfalls bei Einwirkung von Schwefeltetrachlorid, das sich dabei jedenfalls erst zu obiger Verbindung umwandelt:

$$SCl_4 + HOCH_3 = SOCl_2 + ClCH_3 + HCl.$$

Von Wasser, leichter von Alkalien wird der Körper in Alkohol und Säure zersetzt:

$$H_3COSOOCH_3 + H_2O = 2HOCH_3 + SO_2$$

Methylschweflige Säure. Carius l. c. Aus obigem Ester durch die Hälfte der zur gänzlichen Zersetzung nöthigen Kalimenge erhalten, lässt sich die nähere Zusammensetzung nicht bestimmt deuten, da man hier sowohl mit $HOSOOCH_3$ als mit $H_3COSOOH$ zu thun haben kann. Ebenfalls wurde seine Bildung bei Einwirkung des Chlorids der schwefligen Säure oder von Schwefeltetrachlorid auf Methylalkohol beobachtet. Diese Thatsache liesse sich derartig deuten, dass anfangs gebildete Schwefligsäure-Ester durch das aus Salzsäure und Methylalkohol entstandene Wasser theilweise Zersetzung erfährt:

$$SOCl_2 + 2HOCH_3 = SO(OCH_3)_2 + 2HCl \quad (1)$$
$$HCl + HOCH_3 = H_2O + ClCH_3 \quad (2)$$
$$SO(OCH_3)_2 + H_2O = SO\begin{matrix}OH\\OCH_3\end{matrix} \quad (3)$$

Einige Salze dieser einbasischen Säure wurden dargestellt, aber nicht eingehend untersucht.

Schliesslich sei hier ein Körper erwähnt, dessen noch nicht bestimmt ermittelte Constitution sich am einfachsten als von der dritten Säure H_2SO_2 (H_2SO_4, H_2SO_3, H_2SO_2) und

Digitized by Google

zwar HOSOH hergeleitet betrachten liess. Wahrscheinlich erhielt Hobson (A. P. (3) LIV. 98) das davon herrührende Methylderivat: H_3COSOH als leicht zersetzbare einbasische Säure.

III. Dritte Gruppe: $n = 3$. Esterderivate von dreibasischen Säuren; hierzu gehören drei Reihen:

$$p = 1, (\overset{'''}{Z})(OH)_2(OCH_3); \quad p = 2, (\overset{''}{Z})(OH)(OCH_3)_2;$$
$$p = 3, (\overset{'''}{Z})(OCH_3)_3$$

Beide ersteren sind *ein-* und *zwei*basische Estersäuren, letztere entsprechen den neutralen Estern.

A. Ester der phosphorigen Säure: $P(OH)_3$.

Monomethylphosphorige Säure. $\left(P\begin{matrix}(OCH_3)\\(OH_2)\end{matrix}\right)$. Schiff. A. C. CIII. 164. Ebenso, wie bei der Bildung der methylschwefligen Säure von Carius, liesse sich die Reaction zwischen Phosphorchlorür und Methylalkohol in drei Phasen vor sich gehend denken:

$$PCl_3 + HOCH_3 = P\begin{matrix}Cl_2\\(OCH_3\end{matrix} + HCl \qquad (1)$$
$$HCl + HOCH_3 = ClCH_3 + H_2O \qquad (2)$$
$$P\begin{matrix}Cl_2\\(OCH_3\end{matrix} + 2H_2O = P\begin{matrix}(OH)_2\\OCH_3\end{matrix}$$

Der Körper verhält sich wie eine zweibasische Säure.

B. Ester der Phosphorsäure: $OP(OH)_3$.

Monomethylphosphorsäure $\left(OP\begin{matrix}OCH_3\\(OH_2)\end{matrix}\right)$ Schiff. A. C. CII. 334.

Bildet sich der vorigen Reaction gemäss aus Phosphoroxychlorid und Methylalkohol. Ebenfalls vermittelst Phosphorchlorid, wobei wohl zunächst Bildung von Oxychlorid stattfindet:

$$PCl_5 + HOCH_3 = OPCl_3 + HCl + ClCH_3$$

der Körper ist eine zweibasische Säure.

Dimethylphosphorsäure $\left(OP\begin{matrix}(OCH_3)_2\\OH\end{matrix}\right)$ Schiff. l. c.

Digitized by Google

Bildet sich ganz wie obiger Körper und verhält sich als einbasische Säure.

Hierneben stellen sich einige noch wenig studirte Körper, die sich als Derivate der Sulfophosphorsäure betrachten lassen ($SP(OH)_3$); so erhielt Schiff. (l. c.) aus Phosphorsulfochlorid und Methylalkohol das Product $SP\begin{matrix}(OCH_3)\\(OH_2)\end{matrix}$, indess Kovalesky (C. P. CXIX. 303) beiläufig einen Körper $SP\begin{matrix}(OCH_3)_2\\OH\end{matrix}$ erwähnt.

C. Ester der arsenigen Säure: $As(OH)_3$.

Arsenigsaures Methyl: $As(OCH_3)_3$ Crafts. S. C. XIV. 99.

D. 6,006 (Rechnung 5,813) Sp. 128—129°. S. 1,428 bei 9°,6.

Bildet sich aus Chlor- oder Bromarsen und Methylalkohol, ebenfalls aus arsenigsaurem Silber und Jodmethyl.

Mit Bromwasserstoff findet wieder Rückbildung zu Bromarsen und Methylalkohol statt.

D. Ester der Arsensäure: $OAs(OH)_3$.

Arsensaures Methyl $(OAs(OCH_3)_3$ Crafts. l. c.

Sp. 128—130° bei 0,06, 213—215° bei 0,76 Mr. S. 1,5591 bei 14°,5.

Bildet sich aus arsensaurem Silber und Jodmethyl; wird von Wasser in Säure und Alkohol zerlegt.

E. Ester der Borsäure: $B(OH)_3$.

Borsaures Methyl: $B(OCH_3)_3$ Ebelmen Bouquet. A. P. (3) XVII. 59. XVI. 137. Sp. 72°. S. 0,9951.

Bildet sich aus Chlorbor und Methylalkohol.

Hier sei noch bemerkt, dass auch vermittelst Borsäureanhydrid ein Körper, annähernd von der Zusammensetzung $B_4O_7(CH_3)_2$, vielleicht also: $(H_3CO)B\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>B-O-B<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}B(OCH_3)$ erhalten wurde, der somit zu den Estern der zweibasischen Säuren zu rechnen wäre.

IV. Vierte Gruppe: n = 4. Esterderivate von vierbasischen Säuren; hierher gehören vier Reihen:

Digitized by Google

$$p = 1, (\overset{''''}{Z})(OH)_3(OCH_3); \quad p = 2, (\overset{''''}{Z})(OH)_2(OCH_3)_2;$$
$$p = 3, (\overset{''''}{Z})(OH)_3(OCH_3); \quad p = 4, (\overset{''''}{Z})(OCH_3)_4$$

Die ersteren sind drei-, zwei- und einbasische Säuren, letztere entsprechen den neutralen Estern.

A. Ester der Orthokieselsäure: $Si(OH)_4$.

Orthokieselsaures Methyl. ($Si(OCH_3)_4$) Friedel Crafts. A. P. (4) IX. 32. D. 5,38 (Rechnung 5,26). Sp. 121—122°. S. 1,0589.

Bildet sich aus Chlorsilicium und Methylalkohol; wird von Wasser in Säure und Alkohol zerlegt.

Monochlorhydrin $\left(Si\begin{matrix}Cl\\(OCH_3)_3\end{matrix}\right)$ Friedel Crafts. l. c.

D. 5,58 (Rechnung. 5,42). Sp. 114°,5—115°,5. S. 1,1954.

Bildet sich aus obiger Verbindung und Chlorsilicium:

$$3\,Si(OCH_3)_4 + SiCl_4 = 4\,SiCl(OCH_3)_3$$

Methylalkohol verwandelt es wieder in normalen Ester. Von Wasser wird es zersetzt.

Dichlorhydrin $\left(Si\begin{matrix}Cl_2\\(OCH_3)_2\end{matrix}\right)$ Friedel Crafts. l. c.

D. 5,66 (Rechnung 5,57). Sp. 98—103°. S. 1,2595.

Bildet sich ganz wie obiger Körper aus Monochlorhydrin und verhält sich analog.

Trichlorhydrin $\left(Si\begin{matrix}Cl_3\\OCH_3\end{matrix}\right)$ Friedel Crafts. l. c.

D. 5,66 (Rechnung 5,73). Sp. 82—86°. Bildet sich wie obiger Körper aus Dichlorhydrin; allmälig findet aber die so vor sich gehende Zersetzung der Gruppe OCH_3 durch Chlor schwieriger statt.

Neben diesen Kieselsäurederivaten stellt sich das von Weltzien entdeckte Ammoniumsalz der Methylpyrophosphorsäure: $OP\begin{matrix}ONH_4\\OCH_3\end{matrix}\underbrace{\quad}_{O}OP\begin{matrix}ONH_4\\OCH_3\end{matrix}$ (A. C. CXXXVI. 167)

Digitized by Google

erhalten durch gleichzeitige Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid und Ammon auf Methylalkohol:

$$P_2O_5 + 2NH_3 + 2HOCH_3 = O\left(OP\begin{matrix}ONH_4\\OCH_3\end{matrix}\right)_2$$

V. Schliesslich stellt sich in die Reihe der Ester von sechsbasischen Säuren das Hexamethyldisilicat:

$(H_3CO)_3SiOSi(OCH_3)_3$ (Friedel Crafts. l. c.)

D. 9,19 (Rechnung 8,93). Sp. 201—202,°5. S. 1,1441. Bildet sich bei Einwirkung einer zur ganzen Zersetzung ungenügenden Wassermenge aus dem Orthokieselsäure-Ester. Am einfachsten liess sich diese Reaction als in zwei Stadien vor sich gehend deuten:

(1) $$Si(OCH_3)_4 + H_2O = Si\begin{matrix}OH\\(OCH_3)_3\end{matrix} + HOCH_3$$

(2) $$Si(OCH_3)_4 + HOSi(OCH_3)_3 = (H_3CO)_3SiOSi(OCH_3)_3 + HOCH_3$$

Allgemeine Betrachtungen über Ester.

1. Auffallend ist in erster Linie das Löslichkeitsverhalten von Estern, Estersäuren und Säuren dem Wasser gegenüber: Erstere sind im Allgemeinen darin kaum löslich, die beiden letzteren damit fast in jedem Verhältnisse mischbar. Wichtig ist diese Thatsache als specieller Fall des allgemeinen Satzes, dass die Löslichkeit von einer gewissen Uebereinstimmung der Constitution bedingt ist; wo noch Wasserreste, Hydroxylgruppen vorkommen, wo das Molekül also noch an bestimmten Stellen dem Wasser gleicht, lässt es sich damit auch mischen oder ist wenigstens darin sehr löslich. Im zweiten Theil wird hierauf eingegangen werden.

2. Eine zweite Bemerkung allgemeiner Art bezieht sich auf die Flüchtigkeit der Methyl-Ester, Säure und Estersäure gegenüber. Erstere sind immer leichter in Dampf überzuführen, als die betreffenden Säuren; letztere, sich zwischen beiden in die Mitte stellend, sind stets weniger leicht flüchtig, als die Ester; keiner der bis jetzt beschriebenen lässt sich unzersetzt in Dampf überführen.

Digitized by Google

3. Die Bildungsweisen der Ester lassen sich auf einzelne Reactionen zurückführen:

a. Einwirkung von Alkohol auf Säure:

$$Z.OH + A.OH = Z.O.A + H_2O$$

b. Einwirkung von Alkohol auf Säurechlorid:

$$ZCl + A.OH = Z.O.A + HCl$$

c. Einwirkung von Alkohol auf Säureanhydrid:

$$Z_2O + (AOH)_2 = (Z.O.A)_2 + H_2O$$

d. Einwirkung von Salzen der Säure auf die Halogenverbindung des Alkoholradicals (oder auf Methylsulfat):

$$Z.OM + ClA = Z.O.A + ClM.$$

Die Bildungsweisen der Estersäuren lassen sich ebenfalls kurz zusammenfassen:

Obige zur Darstellung von Estern verwendbare Reactionen lassen sich zur Bildung von Estersäuren umgestalten, indem man bei *a*, *b* und *c* eine zur Bildung der neutralen Ester ungenügende Alkoholmenge anwendet, bei *d* statt des neutralen ein saures Salz benutzt.

4. Die Zersetzungsweisen der Ester lassen sich hauptsächlich auf diejenige durch Wasser zurückführen:

$$Z.O.A + H_2O = Z.OH + A.OH$$

In einem Falle (Arsenigsäure-Ester) war die Zersetzung durch Bromwasserstoff herbeigeführt:

$$Z.O.A + HBr = ZBr + HOA$$

dazu wäre auch die Zersetzung der kieselsauren Ester durch Siliciumchlorid zu rechnen.

5. Die Gesammtnatur der Bildungsweisen wird hierdurch bestimmt: *a* ist im Allgemeinen, *b* wenigstens in einem Falle durch die entgegengestellte Reaction beschränkt, und die Grenze (*y*) wird durch die früher aufgefundene Formel bedingt:

$$c_1 (p - y)(1 - y) = c_2 y (q + y)$$

Digitized by Google

Die Bildungsweise *b* ist im Allgemeinen eine unbeschränkte Reaction, die nur beim gänzlichen Verbrauch eines der einwirkenden Theile aufhört. Von besonderer Natur schliesslich ist *c*; das Anfangs gebildete Wasser wird Säureanhydrid in Hydrat überführen, wodurch erst eine unbeschränkte Reaction eintritt, bis auf Erschöpfung des Anhydrids, wo sie dann ganz den Charakter von *a* erhält.

6. Da sich obige Formel für den Fall *a* mit den Zahlen von Berthelot und Péan de St. Geiles vergleichen liess (A. P. (3) LXV. 385; LXVI. 5; LXVIII. 225) und sich bestätigt fand (B. B. X. 669), will ich hier auf deren Folgen etwas näher eingehen: Die Formel bezieht sich auf den allgemeinen Fall, dass zwei entgegengestellte doppelte Umtäusche neben einander stattfinden, beispielsweise:

$$A + B = C + D \qquad \text{und} \qquad C + D = A + B$$

1 und *p* beziehen sich auf die Anfangs zusammengebrachten Mengen von A und B; *q* auf diejenige von C; *y* bezeichnet die im Maximum gebildete Menge des Productes D. Sei im speciell hier gewählten Falle 1, *p*, *q*, *y*, resp. Säure-, Alkohol-, Wasser- und Estermenge. Die Beobachtung ergab nun, dass, wenn man Säure und Alkohol im Molekularverhältniss ohne Wasser zusammenbringt, die gebildete Estermenge (zwischen 0 und 100° wenigstens) immer $^2/_3$ ist, dass somit zwischen den Constanten c_1 und c_2 ein bestimmtes Verhältniss besteht, gegeben durch obige Gleichung für den Fall $p = 1$, $q = 0$, $y = {}^2/_3$, somit $c_1 = 4\,c_2$; der Einwirkungscoëfficient von Säure auf Alkohol ist also der vierfache von derjenigen des Wassers auf Ester. Die Gleichung wäre dadurch in:

$$(p - y)\,(1 - y) = 4y\,(q + y)$$

umgestaltet und *y* erhält für die meist verschiedenen Fälle den Werth:

$$y = {}^1/_6\,\{4\,(p + 1) + q - \sqrt{16\,(p^2 - p + 1) + 8q\,(p + 1) + q^2}\,\}$$

Die allgemeinen Ergebnisse hiervon sind folgende:

a. Hätte man statt Säure- und Alkoholmenge resp. 1 und

Digitized by Google

p umgekehrt p und 1 gewählt, so wäre der Werth von y ungeändert geblieben.

b. Hätte man statt q Wasser Anfangs q Ester zugesetzt, so wäre dennoch y ungeändert. Somit sind Anfangs zugesetzte Alkohol und Säure einerseits, Wasser und Ester anderseits für die Neubildung des Esters einander gleich zu stellen.

c. Schliesslich ein Wort über die Grenzwerthe:

α. Ist $p = \infty$, so wird $y = 1$, d. i. bei unbegrenztem Alkohol- oder Säurezusatze wird die totale Säure- oder Alkoholmenge in Ester umgewandelt.

β. Ist $q = \infty$, so wird $y = 0$, d. i. bei unbegrenztem Wasser- oder Esterzusatze findet keine Neubildung von Ester statt.

Noch sei erwähnt, dass die Entführung eines der Körper, wodurch die entgegengesetzte Reaction bedingt ist, die Reactionsgrenze voranrücken lässt. So machen wasserentziehende Mittel, z. B. Salzsäure, die Esterbildung, Alkalien die Esterzersetzung zu einer unbeschränkten Reaction.

Sämmtliche Schlüsse sind sowohl Ergebnisse der Gleichung als der Beobachtung; sie liessen sich, insoweit sie nicht vom bestimmten Verhältniss der Constanten abhängig sind, auf den früheren Fall, Gleichgewicht zwischen Wasser, Kali, Methylalkohol und Kaliummethylat anwenden, ebenfalls auf denjenigen zwischen Bromarsen, Methylalkohol, arsensaures Methyl und Bromwasserstoff. Im letzteren Falle nur handelt es sich um mehrbasische Säuren und erhält da der Reactionsvorgang eine complicirtere Natur. Bei Schwefelsäure und Methylalkohol z. B. entsteht schliesslich nicht ein Gleichgewicht zwischen vier, sondern zwischen fünf Körpern, namentlich ausser den angeführten noch die intermediäre Methylschwefelsäure; nachher wird Gelegenheit geboten werden, einen derartigen Fall eingehend zu betrachten. An dieser Stelle soll nur noch hingewiesen werden auf das Gleichgewicht, das sich bei Einwirkung von Chlorsilicium auf Methylalkohol einstellt; da finden nebeneinander folgende Reactionen statt, die sich gegenseitig beschränken:

Digitized by Google

1. Bildung von Trichlorhydrin:

$$SiCl_4 + HOCH_3 = Si\overset{Cl_3}{OCH_3} + HCl$$

2a. Zersetzung von Trichlorhydrin und Bildung von Dichlorhydrin:

$$Si\overset{Cl_3}{OCH_3} + HOCH_3 = Si\overset{Cl_2}{(OCH_3)_2} + HCl$$

b. Zersetzung von Dichlorhydrin und Bildung von Trichlorhydrin:

$$Si\overset{Cl_2}{(OCH_3)_2} + SiCl_4 = 2Si\overset{Cl_3}{(OCH_3)}$$

3a. Zersetzung von Dichlorhydrin und Bildung von Monochlorhydrin:

$$Si\overset{Cl_2}{(OCH_3)_2} + HOCH_3 = Si\overset{Cl}{(OCH_3)_3}$$

b. das Entgegengesetzte:

$$2Si\overset{Cl}{(OCH_3)_3} + SiCl_4 = 3Si\overset{Cl_3}{(OCH_3)_2}$$

4a. Zersetzung von Monochlorhydrin und Bildung von kieselsaurem Methyl:

$$Si\overset{Cl}{(OCH_3)_3} + HOCH_3 = Si(OCH_3)_4 + HCl$$

b. das Entgegengesetzte:

$$3Si(OCH_3)_4 + SiCl_4 = 4Si\overset{Cl}{(OCH_3)_3}$$

Merkwürdig ist die Betrachtung einer derartigen Complication bei einfachen Reactionen; wichtig die Möglichkeit, aus dem Gesammmtvorgange auf denjenigen der Einzelreactionen zu schliessen, wie nachher dargethan werden soll.

Durch den Gesammtcharakter der Esterbildung lässt sich der Methylalkohol wieder an die Seite einer schwachen Base stellen, ist somit der positive Charakter der Methylgruppe wiederum ausgeprägt; Bildung der Salze aus Säure und Basis, Zersetzung der Salze durch Wasser bedingt auch da die Hauptnatur. Nur das ist der Unterschied, dass die Vorgänge, zwar ganz gleicher Art, beim Methylalkohol langsamer

Digitized by Google

stattfinden: im Verhältnisse der Einwirkungscoëfficienten besteht Aehnlichkeit, diese sind aber an und für sich bei Methylalkohol kleiner. Schliesslich sei noch bemerkt, dass die vierfache Grösse dieser Coëfficienten bei Alkohol und Säure, demjenigen von Wasser und Ester gegenüber, auf die stärker ausgeprägt basische Natur des Alkohols dem Wasser gegenüber hinweist.

2. Methyloxyd ($H_3C.O.CH_3$). Dumas, Péligot. l. c.

Physikalische Beschaffenheit. D: 1,617 — 1,637 (Rechnung 1,5916) Sp. — 21° (Berthelot. A. P. (3) XLIV. 348) — 23°,65 (Regnault „Relations etc.“) Dampfspannung (F): l. $F = 5{,}2032543 - 2{,}2577857\,\alpha^{t+20}$, worin $l.\alpha = 1{,}9965861$ (Regnault. l. c.). Reibungscoëfficient: 0,000102 (Meyer. P. A. CXLIII. 14; CXLVIII. 526). In Wasser lösen sich bei 18° 37 Vol., mehr noch in Methylalkohol (Dumas, Péligot. l. c.). Zwischen den drei Körpern HOH, H_3COH und H_3COCH_3 bedingt die Uebereinstimmung in der Constitution wieder die Löslichkeit; 1 mischt sich mit 2 in allen Verhältnissen, löst auch 3, jedoch weniger stark als 2.

Chemisches Verhalten. Bildung des Methyloxydes. 1. Directe Einwirkung von zwei Alkoholmolekülen scheint unter Bildung von Methyloxyd nicht oder nur äusserst schwierig stattzufinden:

$$2(H_3C.OH) = H_2O + H_3COCH_3.$$

Berthelot erhielt sogar beim Erhitzen des Methylalkohols auf 250° keine nachweisbare Mengen des Oxyds (C. r. XXXIV. 799).

2. Dass wasserentziehende Mittel, wie Chlorcalcium (Berthelot. l. c.), Chlorzink und Chlorbor (Kuhlmann. A. C. XXXIII. 213) den Zweck erreichen lassen, beweist, dass obige Reaction durch die entgegengesetzte bei höherer Temperatur beschränkt ist.

3. Einwirkung von Chlor- (Berthelot. A. P. XXXVIII. 69) und Jodmethyl (Rossi, Kraut. A. C. CLXX. 273) auf Methylalkohol:

$$H_3CCl + HOCH_3 = HCl + (H_3C)_2O$$

jedenfalls gehört hierher die von Berthelot (l. c.) beobachtete

Digitized by Google

Methyloxydbildung beim Erhitzen von Methylalkohol mit Chlorammonium; gleichfalls die von Kuhlmann (l. c.) angeführte Bildung vermittelst Eisen-, Antimon- und Zinnchlorid; vielleicht auch das unter 2. Besprochene.

4. Ganz analog bildet sich Methyloxyd bei Einwirkung des Methylalkohols auf Methylester:

$$Z.OCH_3 + HOCH_3 = Z.OH + H_3COCH_3.$$

Dazu lässt sich zweifelsohne die Bildung vom Methyloxyd aus Schwefel- oder Borsäure und Methylalkohol zurückführen, wobei zunächst Ester oder Estersäuren entstehen, die sodann obige Zersetzung erfahren (Dumas, Péligot. l. c., Erlenmeyer. B. B. VII. 699, Tellier. A. P. (5) III. 502). Vielleicht gehört auch hierher die Bildung von Methyloxyd aus Methylnitrat vermittelst Kali (Berthelot. A. P. (3) LVIII. 447), zuerst entsteht hierbei Methylalkohol, der dann weiter Methyloxyd bildet:

(1) $O_2NOCH_3 + KOH = O_2NOK + HOCH_3$
(2) $O_2NOCH_3 + HOCH_3 = NO_3K + H_3COCH_3$

Zersetzung des Methyloxyds.

1. Mit Jodwasserstoff zersetzt sich Methyloxyd zu Jodmethyl und Methylalkohol um, während letzterer sodann weiter in Jodmethyl übergeführt wird (Sylva. A. P. (5) IX. 429):

(1) $H_3COCH_3 + JH = H_3COH + JCH_3$
(2) $HOCH_3 + JH = H_2O + JCH_3$

2. Mit Schwefeltrioxyd findet Bildung von schwefelsaurem Methyl statt:

$$SO_3 + O(CH_3)_2 = SO_4(CH_3)_2.$$

Molekularverbindungen des Methyloxyds.

$(H_3C)_2O.SO_4H_2$. Schon Dumas und Péligot (l. c.) beobachteten, dass Methyloxyd in Schwefelsäure äusserst löslich ist und von Wasser wieder in Freiheit gesetzt wird; Erlenmeyer und Kriechheimer (B. B. VII. 699) betrachten diese Lösung als eine Verbindung von obiger Zusammensetzung.

$(H_3C)_2O.HCl$. Friedel. S. C. XXIII. 386, 529; XXIV.

Digitized by Google

160, 241. Einfaches Zusammenbringen von Salzsäure und Methyloxyd führt zu einer Verbindung, die bereits unterhalb -2^0 sich verflüssigt. Oberhalb dieser Temperatur zeigte das Gasgemisch durch Contraction stattfindende Molekularzahländerung. Die Bindung war jedoch nur theilweise und Friedel bestimmte in dieser Hinsicht Folgendes:

1. Temperatur. Bei wachsender Temperatur war die Contraction, somit die Bindung, geringer, ist jedoch noch bei 100^0 nicht gänzlich verschwunden, hat auch andererseits bei -2^0, wo schon ein Theil sich verflüssigt, nicht das Maximum erreicht.

2. Druck. Bei zunehmendem Druck ist die Contraction, somit die Bindung, etwas stärker.

3. Verhalten der gemischten Theile. Die gebundene Salzsäuremenge steigt bei wachsendem Zusatz von Methyloxyd, ebenfalls der gebundene Theil des letzteren bei wachsendem Zusatz des ersteren.

4. Bringt man gleiche Volumina, somit gleiche Molekülzahlen der beiden Körper zusammen, so steigt durch Salzsäurezusatz die Bindung in quantitativ gleicher Weise, wie bei gleich grossem Zusatz von Methyloxyd. Daraus zieht Friedel den Schluss, dass der entstandene Körper die Zusammensetzung $(H_3C)_2O.HCl$ hat.

Wichtig ist es auch hier, die Gesammtwirkung von einem bestimmten Gesichtspunkte aus zu betrachten. Zweifelsohne handelt es sich hier um eine Reaction, worin einfache Bindung durch Zersetzung des Products beschränkt ist, somit ganz dem Verhalten von Methylalkohol zu Wasser ähnlich ist. Die damals gefundene Formel:

$$c_1 (1 - y) (p - n y) = c_2 y V$$

und

$$V = m_1 (1 - y) + m_2 (p - n y) + m_3 y$$

lässt sich hier also wieder anwenden, nur in einfacherer Form. Da 1 und p die zusammengebrachten Molekülzahlen sind, n das Bindungsverhältniss, m_1, m_2 und m_3 den Raum vom Molekül Salzsäure, Methyloxyd und Product eingenommen, wird

Digitized by Google

hier: $n = 1$, $m_1 = m_2 = m_3$ unter sich gleich, nur vom Druck abhängig, somit

$$c_1 (1 - y)(p - y) = c_2 y V \quad \text{und} \quad V = m_1 (1 + p - y)$$

Die allgemeinen Ergebnisse dieser Formel sind in Verbindung mit Friedel's Beobachtungen folgende:

1. Die abnehmende Bindung bei steigender Temperatur rührt von Vergrösserung des Zersetzungscoëfficienten c_2 dem Bindungscoëfficienten c_1 gegenüber her.

2. Bei Druckzunahme nimmt V ab, steigt somit y, wie Friedel fand.

3. Nimmt man statt 1 Salzsäure und p Methyloxyd, 1 Methyloxyd und p Salzsäure, so bleibt y ungeändert, somit ist, wenn man von gleichen Molekülzahlen ausgeht, der Bildungszuwachs bei gleich grossem Salzsäure- und Methyloxydzusatz derselbe, wie ebenfalls die Versuche ergaben.

Eins nur sei hier bemerkt: In der Contraction hat man kein unbedingtes Maass für die Grösse der gebundenen Menge.

In zweiter Linie stellen sich die Derivate der allgemeinen Formel: $H_3CS(X)$.

1. Methylmercaptan. $H_3C.SH$. Gregory. A. C. XV. 239. Sp. 21°.

Bildet sich aus Kaliumhydrosulfür und Chlormethyl oder methylschwefelsaurem Kalk:

$$H_3CCl + KSH = H_3CSH + KCl.$$

Carius (A. C. CX. 209) erhielt dieselbe Verbindung aus Chlorschwefel und Methylalkohol, vielleicht nach der Gleichung:

$$S_2Cl_2 + HOCH_3 = SOCl_2 + HSCH_3.$$

Eine ähnliche Umwandlung bewirkt auch wohl theilweise Schwefelphosphor (Kovalevsky A. C. CXIX. 303).

Metallderivate des Mercaptans. Grégory l. c.

Ganz dem Methylalkohol analog enthält Methylmercaptan ein Wasserstoffatom, das sich leicht durch Metalle ersetzen

Digitized by Google

lässt und zwar derartig, dass die gebildete Verbindung nicht von Wasser angegriffen wird, und somit die Einwirkung von Oxyd auf Mercaptan keine beschränkte Reaction ist. Quecksilberoxyd giebt einen derartigen Körper:

$$(H_3C.SH)_2 + HgO = (H_3C.S)_2Hg + H_2O$$

Esterderivate des Mercaptans. Hierzu wären einige Verbindungen zu rechnen, die von Methylestern nur durch Zersetzung des Sauerstoffs durch Schwefel sich unterscheiden.

Disulfophosphorsäure Methylester. $SP\begin{matrix}(OCH_3)_2\\SCH_3\end{matrix}$ Kovalevsky. A. C. CXIX. 303.

Bildet sich als Flüssigkeit bei Einwirkung von Schwefelphosphor auf Methylalkohol. Nimmt man hierbei vorhergehende Bildung von Methylmercaptan an, so lässt sich die Reaction einfach deuten:

$$P_2S_5 + HOCH_3 = PS_3H + PS_2(OCH_3)$$

$$S_2P(OCH_3) + HOCH_3 + HSCH_3 = SH_2 + SP\begin{matrix}(OCH_3)_2\\SCH_3\end{matrix}$$

Der Körper giebt mit Jodquecksilber eine krystallinische Verbindung. Durch Hitze zersetzt tritt ein Theil des Methyls als Mercaptan in Freiheit. Durch Wasser zerlegt bildet sich Anfangs wahrscheinlich Dimethylsulfophosphorsäure, sodann Dimethylphosphorsäure selbst:

$$SP\begin{matrix}(OCH_3)_2\\SCH_3\end{matrix} + H_2O = SP\begin{matrix}(OCH_3)_2\\OH\end{matrix} + HSCH_3$$

$$SP\begin{matrix}(OCH_3)_2\\OH\end{matrix} + H_2O = OP\begin{matrix}(OCH_3)_2\\OH\end{matrix} + H_2S.$$

Dimethyldisulfophosphorsäure. $SP\begin{matrix}OH\\OCH_3\\SCH_3\end{matrix}$ Kovalevsky. l. c.

Bildet sich in der nämlichen Reaction, wie obiger Körper; verhält sich als einbasische leicht zersetzbare Säure.

Sein Chlorid: $SP\begin{matrix}Cl\\OCH_3\\SCH_3\end{matrix}$ erhält man aus dem beschriebenen

Digitized by Google

Ester vermittelst Chlorphosphor, ganz der Einwirkung von Chlorsilicium auf Kieselsäure-Ester ähnlich:

$$SP\begin{matrix}(OCH_3)_2\\SCH_3\end{matrix} + PCl_5 = ClCH_3 + SP\begin{matrix}Cl\\OCH_3\\SCH_3\end{matrix} + OPCl_3$$

Wasser verwandelt es in die Säure.

2. Schwefelmethyl. $H_3C.S.CH_3$. Regnault. A. P. (2). LXXI. 391.

D. 2,115 (Rechnung 2,145). Sp. 41°. S. g. bei 21°: 0,845.

Bildet sich aus Schwefelkalium und Chlormethyl: $K_2S + 2ClCH_3 = S(CH_3)_2 + 2KCl$, scheint ebenfalls beim Erhitzen der Körper $SP\begin{matrix}(OCH_3)_2\\OH\end{matrix}$ und $SP\begin{matrix}(OCH_3)_2\\SCH_3\end{matrix}$ zu entstehen. (Schiff, Kovalevsky. l. c.)

Molekularverbindungen vom Schwefelmethyl.

$(H_3C)_2S.HgJ_2$. (Loir. C. r. LIV. 42; XLVI. 1280.)

Sm. 87°. Bildet sich bei directer Vereinigung beider Körper, also auch, wenn Schwefelmethyl aus Schwefelquecksilber und Jodmethyl dargestellt wird.

$(H_3C)_2S.HgCl_2$ (Loir. l. c.)

Sm. 180°. Bildet sich wie obige Verbindung; verwandelt sich durch Jodmethyl in Jodverbindung und Chlormethyl, ganz wie das Chlorquecksilber selbst, dem Gustavsonschen Satz gemäss.

Auch mit Jodsilber, Jodblei und Platinchlorid wurden ähnliche Körper erhalten. (Loir. C. r. XXXVI. 1095.)

Gleichfalls mit Brom, Chlor, Jod- und Bromwasserstoffsäure. (Cahours. C. r. LX. 620, 1147.)

Sämmtliche Additionsproducte liessen sich als einfache Molekularverbindungen auffassen, also als Körper, worin sich zwei Moleküle unter Beibehalt ihrer inneren Zusammensetzung aneinander gelegt hätten. Schwierig wird dies jedoch für:

Dimethylsulfinoxyd. $(H_3C)_2SO$. (Cahours. l. c.)

Hier muss man bestimmt annehmen, dass sich ein Sauer-

Digitized by Google

stoffatom dem Schwefelmethyl angelegt hat; die Annahme einer Zusammensetzung: $H_3C.S.O.CH_3$ gemäss der einfachen Bildung durch Oxydation, lässt sich schwierig auf die Bildung aus dem Bromid $(H_3C)_2SBr_2$ vermittelst Silberoxyd und auf die leichte Reduction zu Schwefelmethyl beziehen. Einzig möglich ist dann nur, dass der Sauerstoff irgendwo im Schwefelmethyl zwei freie Valenzen gefunden hat, die dann wohl von Schwefel herrühren, da dieselbe Eigenschaft auch Schwefelwasserstoff (Körper $H_2S + H_3CCl$) und Disulfophosphorsäure Methylester (Körper $SP\begin{matrix}(OCH_3)_2\\SCH_3\end{matrix} + HgJ_2$) zukommt. Die bis jetzt besprochenen Molekularverbindungen erhalten somit folgende Constitution:

$$(H_3C)_2\overset{IV}{S}\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix} \qquad (H_3C)_2\overset{IV}{S}=O \qquad (H_3C)_2\overset{IV}{S}\begin{matrix}HgJ\\J\end{matrix},$$

sodann $H_2\overset{IV}{S}\begin{matrix}CH_3\\Cl\end{matrix}$ und $\begin{matrix}(H_3CO)_2\\H_3CS\end{matrix}\overset{IV}{P}S\begin{matrix}HgJ\\J\end{matrix}$

Diese Körperreihe wird die Sulfinreihe genannt; merkwürdig ist sie durch ihr chemisches Verhalten; so hat das oben angeführte Oxyd eine bestimmt basische Natur, verbindet sich mit Salpetersäure zu einem wahren Salze: $(H_3C)_2S\begin{matrix}OH\\ONO_2\end{matrix}$, dem basischen Kalksalze $Ca\begin{matrix}OH\\ONO_2\end{matrix}$ vergleichbar.

$(H_3C)_2SO_2$. Saytzeff (A. C. CXLIV. 148).*)

Sm. 109°. Bildet sich durch weitere Oxydation des besprochenen Oxyds, ist ebenfalls durch Wasserstoff in Schwefelmethyl rückführbar, wodurch seine Constitution wohl am einfachsten als $(H_3C)_2S\begin{matrix}O\\\|\\O\end{matrix}$ aufzufassen wäre.

*) Beiläufig sei hier bemerkt, dass ich öfters die Formel statt Namen benutzen werde; was Nomenclatur genannt wird und für deren systematische Begründung mehrere Versuche angestellt wurden, ist eine überflüssige Sache geworden, sobald die Constitution bekannt ist; dann ist die Formel der beste Name, eben deshalb werden derartige Versuche immer fehlschlagen.

Digitized by Google

Trimetylsulfinjodid $(H_3C)_2 \overset{IV}{S}_J CH_3$. Cahours. C. r. LX. 620. 1147.

Durch directes Zusammenbringen von Schwefel- und Jodmethyl gebildet, entsteht es ebenfalls bei Einwirkung von Jodwasserstoff auf Schwefelmethyl und Methylmercaptan; höchst wichtig ist letztere Reaction durch die dabei nothwendig vor sich gehenden Zersetzungen, die sich am besten in Gleichungen geben lassen:

(1) $(H_3C)_2S + JH = H_3C.J + H_3C.SH$

(1) $H_3C.SH + JH = H_3CJ + SH_2$

(2) $(H_3C)_2S + H_3CJ = (H_3C)_2 \overset{CH_3}{S}_J$

(2) $H_3C.SH + JCH_3 = (H_3C)_2S + JH$ u. s. w.

Das Bromid bildet sich ebenfalls durch directes Zusammenbringen und durch Bromwasserstoffsäure aus Schwefelmethyl (Cahours. l. c.). Bei Behandlung des Jodids mit Silberoxyd entsteht das Hydroxylderivat:

$$(H_3C)_2 \overset{IV}{S}_J CH_3 + AgOH = (H_3C)_2 \overset{IV}{S}_{OH} CH_3 + AgJ$$

das sich merkwürdiger Weise als eine starke Base verhält und sich wie Kali mit Säuren verbindet:

$$(H_3C)_2 \overset{IV}{S}_{OH} CH_3 + Z.OH = (H_3C)_2 \overset{IV}{S}_{OZ} CH_3 + H_2O$$

so mit Chlorwasserstoff die Chlorverbindung giebt, die wie Chlorkalium eine Doppelverbindung mit Platinchlorid eingeht. (Siehe über die Salze: Cahours. l. c. Dehn. A. C. Suppl. IV. 83.)

Allgemeine Betrachtung der Schwefelderivate.

Wenn man zwischen Sauerstoff und Schwefelderivaten eine Parallele zieht, fallen sogleich die Eigenthümlichkeiten der letzteren ins Auge; nebeneinander stellen sich $H_3C.OH$ und $H_3C.SH$ einerseits, H_3COCH_3 und H_3CSCH_3 andererseits. Wo Methylalkohol Methan ist, worin OH (Hydroxyl) einen Wasserstoff ersetzt hat, ist Methylmercaptan ein nämliches Derivat durch Einführung von SH (Sulfhydryl) entstanden. Uebereinstimmung lässt sich somit erwarten, findet auch wirklich statt:

Digitized by Google

1. Bildung von beiden aus Chlormethyl:

$$\frac{KOH}{KSH} + ClCH_3 = \frac{H_3COH}{H_3CSH} + KCl$$

2. Umwandlung von beiden in Jodmethyl:

$$\frac{H_3C.OH}{H_3C.SH} + JH = \frac{HOH}{HSH} + JCH_3$$

In ähnlicher Weise lassen sich Schwefelmethyl und Methyloxyd nebeneinander stellen.

1. Bildung von beiden aus Jodmethyl:

$$\frac{H_3C.OH}{H_3C.SH} + JCH_3 = \frac{H_3COCH_3}{H_3CSCH_3} + JH$$

2. Umwandlungen von beiden in Jodmethyl:

$$\frac{H_3COCH_3}{H_3CSCH_3} + JH = \frac{H_3C.OH}{H_3C.SH} + JCH_3$$

Merkwürdig ist bei weiterem Vergleich, dass zwei neue Sauerstoff- und Schwefelvalenzen in den Vordergrund treten; schon Methylalkohol zeigte anderen Körpern gegenüber eine Bindungsfähigkeit, die sich erst im Methyloxyd durch die Salzsäureverbindung scharf herausstellte als Folge einer Wirkung von zwei neuen Valenzen, die wahrscheinlich bei niederer Temperatur zu einer Körpergruppe geführt haben würde, welche beim Schwefel als Sulfingruppe, bei gewöhnlicher Temperatur nicht der Zersetzung unterliegend, eine hervorragende Rolle spielt. Aeusserst wichtig für die Kenntniss des Schwefels, sogar für diejenige der Affinität im Allgemeinen, ist die Thatsache, dass die Natur der neuen Valenzen eine ganz andere ist, als diejenige der ursprünglichen; nicht nur, dass ihre Wirkung erst nachher zur Geltung kommt, sondern dass sie auch ganz anderer Art ist. In seinen zwei ersteren Valenzen ist der Schwefel bestimmt negativ, der Wasserstoff lässt sich im Schwefelwasserstoff leicht durch Metalle ersetzen, ganz anders die dritte und vierte Valenz, die sich hervorragend negativen Elementen oder Gruppen anlegen und somit in ihren Derivaten dem Schwefel eine basische Natur geben statt des gewöhnlich

Digitized by Google

zutreffenden sauren Charakters seiner Verbindungen. Auch beim Sauerstoff in Methylalkohol und Methyloxyd war dies schon ersichtlich; wo sonst genanntes Element als Bild des negativen Charakters gewählt wird, äussern sich seine dritte und vierte Valenz bestimmt positiv, wie sich aus Verbindung von Methylalkohol mit Chloriden von schwächeren Metallen, besonders mit Antimonchlorid ergiebt, sowie aus derjenigen von Methyloxyd mit starken Säuren. Nachher wird sich ergeben, dass diese Umwandlung der Affinitätsnatur bei Wirkung von neuen Valenzen öfters der Fall ist. Hier sei nur noch als nothwendige Folge davon erwähnt, dass es namentlich von der Gesammtformel $\overset{IV}{S}(A)_3B$ zwei Isomere geben muss, nachdem B sich den ersteren negativen oder den zweiten positiven Valenzen angelegt hat; wirklich wurde von Krüger eine derartige Isomerie beobachtet (J. P. (2) XIV. 210). Hierauf ist eingegangen, weil eine derartige Thatsache in letzterer Zeit öfters als für die Natur des erhaltenen Körpers als Molekularverbindung angeführt wurde, während sie aus der Annahme der Quadrivalenz, nur mit genauer Berücksichtigung der Valenznatur, ebenfalls herzuleiten ist. Wollte man obigen Betrachtungen ein einfaches Bild geben, so wäre vielleicht Fig. I dazu geeignet, worin die hervorragenden negativen Valenzen durch längere, die anderen durch kürzere Striche angegeben sind. Die obenbezeichnete Isomerie liesse sich dann durch die Figuren II und III darthun:

Fig. I.

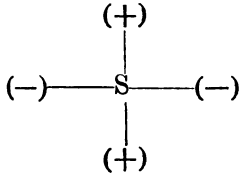


Fig. II.

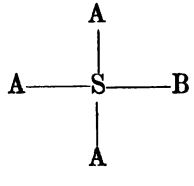
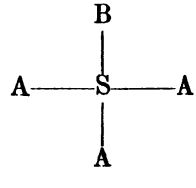


Fig. III.



Beim Vergleich der Siedepunkte ergiebt sich, dass derjenige vom Schwefelwasserstoff bei Einführung von Methyl-

Digitized by Google

gruppen allmälig wächst, derjenige des Wassers jedoch im nämlichen Falle niedriger wird:

$$HSH - x;\ H_3CSH + 21^0;\ H_3CSCH_3 + 41^0;$$
$$HOH + 100^0;\ H_3C.OH + 66^0;\ H_3COCH_3 - 22.$$

Der verhältnissmässig niedere Siedepunkt der Schwefelderivate, demjenigen des Sauerstoffes gegenüber, wenn man dazu auch die der Elemente vergleicht, führt ohne weiteres schon zu der Annahme, dass der Schwefel als solcher ein starkes Polymerisationsproduct von weit höherem Siedepunkt, als ein Körper S_2 ist.

Die Beschaffenheit des Methylmercaptans dem Methylalkohol in ihren Derivaten gegenüber äussert sich noch in zwei Richtungen, die sich unter einen Gesichtspunkt bringen lassen: Der Wasserstoff des Sulfhydryls lässt sich leichter durch Metalle, weniger leicht durch Säureradicale ersetzen; erstere bilden sich nur beim Mercaptan vermittelst Oxyde, letztere nur beim Alkohol vermittelst Säuren. Hierin tritt wieder die metallische Natur der Methylgruppe hervor, bekannt ist ja, dass sich auch im Kaliumsulfhydrat der Wasserstoff leichter durch Metalle ersetzen lässt, als im Kaliumhydroxyd.

Die schon erwähnte Beschaffenheit des Schwefels, sich selbst aneinander zu legen, führt hier zu einer Reihe, deren Analogie in der Sauerstoffgruppe fehlt:

3. Methyldisulfid. ($H_3C.S.S.CH_3$). Cahours. A. P. (3) XVIII. 257.

D. 3,287—3,31 (Rechnung 3,259). S. g. 116—118°. S. g. bei 18° 1,048.

A. $0{,}0010170488 + 0{,}0_{(5)}\ 1576\,t + 0{,}0_{(8)}\ 19\,t^2$ (Pierre. A. P. (3) XXXIII. 199).

Bildet sich aus zweifach Schwefelkalium und Methylchlorid.

$(H_3C)_2\,S_2O_2$ wurde von Luckaschewicz (Z. f. Ch. IV. 641) durch einfache Oxydation des obigen Körpers erhalten. Aehnlich bildete sich durch Chlor ein Product, vielleicht

Digitized by Google

$(H_3C)_2S_2Cl_2$ (Riche. C. r. XXXIX. 910); ob beide Körper Sulfinderivate, somit $H_3C.S(=O)-S(=O).CH_3$ und $H_3C.SCl_2.CH_3$ sind, lässt sich nicht entscheiden; letzterer könnte etwa $H_3C.SCl$ sein; beim Erhitzen zersetzt er sich unter Bildung von Chlorschwefel.

4. Methyltrisulfid ($H_3C.S.S.S.CH_3$) Cahours. A. P. (3) XVIII. 258.

Sp. 200°. Wurde aus Chlormethyl und Kaliumpolysulfuret erhalten.

Hier schliesst sich die Körperreihe an, worin der Schwefel an Sauerstoff gebunden ist.

Methylsulfonsäure ($H_3C.SOOOH$) Kolbe. A. C. LIV. 174.

Krystallinischer Körper, von Colman aus Jodmethyl und Kaliumsulfit erhalten:

$$H_3CJ + K_2SO_3 = H_3C.SO_3K + JK \quad \text{(A. C. CXLVIII. 101).}$$

Von Muspratt durch Oxydation des Methyldisulfids dargestellt (A. C. LXV. 251) war es schon früher von Cahours daraus und aus Methyltrisulfid erhalten (l. c.), ohne jedoch eingehend studirt zu werden. Er verhält sich als starke Säure, deren Salze von Muspratt, Kolbe und Colman (l. c.) dargestellt wurden. Wichtig ist davon nur die Fähigkeit, saure Salze ($H_3C.SO_3K + H_3C.SO_3H$. Kolbe) und Doppelsalze ($H_3C.SO_3K + K_2SO_3$. Colman) zu bilden. Damit wäre einfach dargethan, dass der Säure als Flüssigkeit nicht die Formel $H_3C.SO_3H$, sondern wenigstens die doppelte Molekülgrösse zukommt; möglicherweise wäre hier, die Natur des Schwefels kennend, an Derivate einer Säure $\begin{matrix}HSOOOH\\ HSOOOH\end{matrix}$ zu denken. Wichtig ist noch die Reduction zu Mercaptan, welche Berthelot durch Erhitzung des Kaliumsalzes bewirkte (A. P. (4) XIX. 431).

Digitized by Google

Methylsulfonchlorid. $H_3C.SO_2Cl$. Carius. A. C. CXIV. 140.

Sp. 150—153°. Bildet sich aus obiger Säure und Fünffach Chlorphosphor:

$$H_3C.SO_3H + PCl_5 = H_3C.SO_2Cl + OPCl_3 + HCl$$

während es sich durch Wasser wieder in die ursprüngliche Säure umwandelt. Hitze führt es in Chlormethyl über:

$$H_3C.SO_2Cl = H_3CCl + SO_2$$

dasselbe findet bei weiterer Einwirkung von Chlorphosphor statt: $H_3C.SO_2Cl + PCl_5 = H_3CCl + SOCl_2 + OPCl_3$.

Betrachtung der von Schwefelsauerstoffsäuren hergeleiteten Methylkörper.

Die möglichen Säuren, welche zwischen Schwefelwasserstoff und Schwefelsäure liegen, und nur im Sauerstoffgehalt sich unterscheiden, sind:

1. H_2SO_4 2. H_2SO_3 3. H_2SO_2 4. H_2SO und 5. H_2S.

Wählt man sich die einfachste Constitutionsgrundlage, nämlich Annahme von Schwefel- und Sauerstoff als zwei-, von Wasserstoff als einwerthig, so sind die möglichen Constitutionsformeln:

1. HSOOOOH, HOSOOOH, HOOSOOH; 2. HSOOOH, HOSOOH; 3. HSOOH, HOSOH; 4. HSOH; 5. HSH.

Zersetzt man darin ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Methyl, so erhält man eine Reihe von Derivaten, wovon der rohen Formel nach folgende Glieder bekannt sind:

$H_3C(SO_4H)$ angeblich in zwei Isomeren und $(H_3C)_2(SO_4)$; $H_3C(SO_3H)$ in zwei Isomeren und $(H_3C)_2(SO_3)$; $H_3C(SO_2H)$ und $(H_3C)_2(SO_2)$; $(H_3C)_2SO$; $H_3C(SH)$ und H_3CSCH_3.

Ueber die Constitution der beiden letzteren kann wohl kein Zweifel obwalten. Zu den anderen gehören fünf Säuren, wovon sich eine durch die schwierige Zersetzbarkeit (z. B.

Digitized by Google

Wasser gegenüber) ausprägt. Während diese bei der Zersetzung, und kräftige Agentien sind dazu nöthig, die Methylgruppe an Schwefel gebunden absteht, verlieren die übrigen sie immer an Sauerstoff gebunden. Diese eine Säure, die Methylsulfonsäure muss die Methylgruppe an Schwefel gebunden enthalten, somit ihr obiger Annahme gemäss die Formel $H_3C.SOOOH$ zukommen. Dadurch wird das Kaliumsulfit, woraus diese Säure entstand $K.SOOOK$; die Schwefelsäure, auch (wie nachher angegeben werden wird) der Sulfonsäurebildung fähig, $.HOSOOOH$, und damit ist dann die Constitution sämmtlicher fünf Methylsulfoxydsäuren festgestellt, wie sie früher angegeben wurde. Nur die wenig untersuchte Hobson'sche Säure, wovon nur leichte Zersetzbarkeit ohne den bestimmten Vorgang dabei angegeben ist, möchte zur näheren Structurbegründung mit dem Reductionsproduct von $H_3C.SO_2Cl$ verglichen werden.

Unter obigen Estern kommen einzelne vor, deren beide Methylgruppen immer am Schwefel gebunden hervortreten, wobei also mit gleicher Wahrscheinlichkeit auch diese Gruppen in der Verbindung selbst dem Schwefel anhaften; dazu sind $(H_3C)_2SO$ und $(H_3C)_2SO_2$ zu rechnen. Wichtig wäre es, letzteren mit dem aus Hobson's Salzen erhaltbaren Ester zu vergleichen, um so die besondere, von der Tetravalenz des Schwefels herrührende Isomerie zwischen $(H_3C)_2S\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix}$ und $H_3C.OSO.CH_3$ zu begründen.

In dritter Linie stellen sich die Derivate der Gesammtformel: $H_3C.Se(\dot{X})$.

1. Methylselenid ($(H_3C)_2Se$). Jackson. B. B. VIII. 109.

Sp. 58°,2. Bildet sich aus Selenphosphor, Natron und Methylschwefelsaurem Kali, wobei zweifelsohne Anfangs Bildung von Selennatrium vor sich geht, das sich dann mit letzterem Salze doppelt umtauscht.

Ganz wie Schwefel zeigt das Selen hier noch zwei

Digitized by Google

Valenzen ähnlicher Art. Von Salpetersäure oxydirt giebt es damit ein Salz: $(H_3C)_2Se\begin{matrix}OH\\ONO_2\end{matrix}$, das sich durch die betreffenden Säuren in: $(H_3C)_2SeCl_2$ und $(H_3C)_2SeBr_2$, durch Jodkalium in die Jodverbindung überführen lässt u. s. w. Noch sei hier erwähnt, dass sich das Selenmethyl mit Platinchlorid zu binden vermag: $(H_3C)_2Se.PtCl_4$.

2. Methyldiselenid $((H_3C)_2Se_2)$. Wöhler, Dean. A. C. XCVII. 1.

Aus Selenkalium und Methylschwefelsaurem Baryt erhalten, früher als Methylselenid betrachtet, wurde von Rathke (A. C. CLII. 208) und Jackson (l. c.) dargethan, dass es obiger Formel angehört.

Methylselenige Säure ($H_3C.SeO_3H$). Wöhler, Dean. l. c. Sm. 122°. Aus obigem Körper durch Oxydation erhalten, wird es wieder von schwefliger Säure reducirt, vielleicht unter Bildung von $H_3C.SeH$. Es verhält sich als starke Säure, deren Salze dargestellt wurden; wichtig ist nur die Existenz einer salzsauren Verbindung $H_3C.SeO_3H.HCl$ (Wöhler, Dean l. c. Rathke. A. C. CLII. 181), vielleicht wäre sie der Salzsäureverbindung des Methyloxyds an die Seite zu stellen, also: $\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}\!\!>\!O\!<\!\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}$ und $\begin{matrix}H_3C\\HOOO\end{matrix}\!\!>\!Se\!<\!\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}$ Sm. 88—90°. In ihrem Verhalten hat sie den Charakter der Einzelverbindungen, wird z. B. reducirt wie $H_3C.SeO_3H + HCl$, giebt mit Alkalien ebenfalls zwei Salze. Auch Bromwasserstoff legt sich direct der Säure an, während durch Jodwasserstoff oder Jodkalium aus dem Chlorkörper die Jodverbindung erhalten wird.

Schliesslich glaubt Cahours aus Wöhler's Körper mit Jodmethyl Analoga der Sulfinkörper erhalten zu haben.

In vierter Linie stellen sich die Körper der Gesammtformel: $H_3C.Te(\dot{X})$.

Tellurmethyl $(Te(CH_3)_2)$. Wöhler, Dean. A. C. XCIII. 233. Sp. 82°. Bildet sich aus Tellurkalium und Methyl-

Digitized by Google

schwefelsaurem Baryt. Das Verhalten wird gänzlich durch die zwei hervortretenden neuen Valenzen beherrscht. Schon durch Sauerstoff, leichter von Salpetersäure, wird es in Oxyd übergeführt, das sich als starke Basis verhält, sogar Ammonsalze zersetzt. Mit Säuren giebt es zwei Salzreihen von der Gesammtformel: $(H_3C)_2 Te \begin{matrix} OH \\ OZ \end{matrix}$ und $(H_3C)_2 Te \begin{matrix} OZ \\ OZ \end{matrix}$; daneben als dritte eine Gruppe, die als Anhydrid der ersteren betrachtet werden kann, somit: $(H_3C_2) Te \begin{matrix} O \\ OZ\ ZO \end{matrix} Te (CH_3)_2$.

Kurz sei hiervon angeführt: Chlor-, Brom- und Jodverbindung; letztere $(H_3C)_2 TeJ_2$ dimorph: Anfangs rhombisch (Haidinger. W. B. XV. 3), nachher monoklin: $a:b:c = 1:1{,}083:0{,}6252$, $ab = 79^0{,}7$. Keferstein. P. A. XCIX. 275. Mit Ammon geben beide erstere Körper die Zusammensetzung: $(H_3C)_2 Te \begin{matrix} O \\ Cl\ Cl \end{matrix} Te (CH_3)_2$. (Wöhler, Dean. l. c. Heeren. Chem. Centr. 1861. 916.)

Wichtig ist die Verschiedenheit der beiden supplementairen Valenzen von Schwefel, Selen und Tellur; wo die Oxyde der Methylverbindungen zwar als Anhydride von zweisäurigen Basen zu betrachten sind, ist die vorzügliche Bildung von basischen Salzen wohl als Folge davon zu betrachten. Beim Tellurmethyl ist dies besonders ausgeprägt: während das Oxyd Ammonsalze unter Bildung basischer Tellurderivate zersetzt, wird die Chlor- und Bromverbindung von Ammon zersetzt, gerade bis zur nämlichen Grenze; die eine Valenz ist somit von stärker ausgeprägt basischer Natur als die andere, und Ammon stehe zwischen den Beiden. Hieran schliesst sich die besondere Fähigkeit der genannten Körper, nicht nur negative zweiwerthige Gruppen zu binden, sondern besonders leicht ein Molekül, das aus zwei Gruppen von entgegengesetzt chemischem Charakter zusammengestellt ist, z. B. Salzsäure, Jodmethyl, Chlormetalle u. s. w.; ganz ähnlich ist die Natur der supplementairen Sauerstoffvalenzen.

Digitized by Google

Eigenthümlich ist die Zersetzung des Tellurmethyls in der Hitze: $(H_3C)_2TeO = O(CH_3)_2 + Te$ (Heeren), wodurch die Zunahme der Sauerstoffneigung vom Kohlenstoff bei starker Hitze, d. i. die Zunahme seines positiven Charakters ersichtlich wird. Von schwefliger Säure wird das Oxyd wieder in Tellurmethyl übergeführt.

$(H_3C)_2Te\overset{J}{\underset{CH_3}{}}$ (Cahours. C. r. LX. 620, 1147).

Dem Trimethylsulfinjodid ähnlich bildet es sich aus Tellurmethyl und Jodmethyl, giebt mit Silberoxyd eine Base, wovon einige Salze untersucht sind, und deren Chlorverbindung ganz wie Chlorkalium sich mit Platinchlorid verbindet: $(H_3C)_2TeCl_2.PtCl_4$.

Schliesslich sind hier die Metallverbindungen des Methyls zu erwähnen:

1. Gruppe $H_3C.Zn(\overset{I}{X})$.

$H_3C.Zn\,J$. Frankland. A. C. LXXI. 213.

Krystallinischer Körper, der sich aus Zink und Jodmethyl bildet, vielleicht auch eine Verbindung von Zinkjodid und Zinkmethyl ist. Von Wasser wird er unter Methanbildung zersetzt: $H_3CZnJ + H_2O = CH_4 + HOZnJ$. Mit Jod bildet es Jodmethyl: $H_3CZnJ + J_2 = H_3CJ + ZnJ_2$.

Zinkmethyl ($Zn(CH_3)_2$). Frankland. l. c.

D. 3,291 (Rechnung 3,299). Sp. 50—60°. (Wanklyn. Chem. Soc. J. (1) XIII. 124). 46°. (Frankland, Duppa. Chem. Soc. J. (2) II. 29). S. g. bei 10°,5 : 1,386.

Es bildet sich beim Erhitzen vom obigen Körper:

$$(JZnCH_3)_2 = ZnJ_2 + Zn(CH_3)_2.$$

Ebenfalls direct aus Zink und Jodmethyl (Frankland. l. c. Butlerow. Z. f. Ch. 1863. 497), Kupfer und Quecksilber bevorzugen durch Bildung eines Elementes diese Einwirkung. (Frankland. P. T. 1852. 417; Ladenburg. B. B. VI. 1029.)

Von Wasser wird es zersetzt:

$$Zn(CH_3)_2 + (H_2O)_2 = (CH_4)_2 + Zn(OH)_2$$

Digitized by Google

ähnlich ist die Einwirkung von Ammon:

$$Zn(CH_3)_2 + (NH_3)_2 = (CH_4)_2 + Zn(NH_2)_2$$

Jod und Chlor entziehen nach einander beide Methylgruppen in Form von Jod- und Chlormethyl (Frankland. l. c.). Schweflige Säure bildet ein Additionsproduct, das sich als Zinksalz einer Säure: $H_3C.OSOH$ betrachten lässt:

$$(H_3C)_2Zn + (SO_2)_2 = (H_3COSO)_2Zn \text{ (Hobson l. c.).}$$

$H_3C.ZnOCH_3$. Frankland. l. c.

Bildet sich bei mässiger Oxydation des Zinkmethyls. Butlerow fand (S. C. 1864. 116), dass es sich folgender Gleichung gemäss mit Wasser zersetzt:

$$H_3C.ZnOCH_3 + 2H_2O = Zn(OH)_2 + CH_4 + H_3C.OH.$$

Ganz damit in Uebereinstimmung bildet es sich aus Methylalkohol und Zinkmethyl:

$$(H_3C)_2Zn + H_3C.OH = CH_4 + H_3CZnOCH_3.$$

Bei weiterer Oxydation bildet sich $Zn(OCH_3)_2$ (Butlerow. l. c.), Zinkmethylat, das sich auch als solches verhält, von Wasser in folgender Weise zersetzt wird:

$$(H_3CO)_2Zn + 2H_2O = (H_3C.OH)_2 + Zn(OH)_2$$

und sich durch Methylalkohol aus obigem Product bilden lässt.

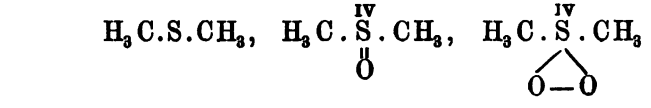
Ein merkwürdiges Beispiel bietet sich hier von Constitutionsbestimmung: Das ganz wie Zinkmethyl gebaute Schwefelmethyl ist wie die erste Verbindung fähig nach einander zwei Sauerstoffatome aufzunehmen, wodurch eine scheinbar parallele Körperreihe entsteht:

$$(H_3C)_2S,\quad (H_3C)_2SO,\quad (H_2C)_2SO_2$$
und
$$(H_3C)_2Zn,\quad (H_3C)_2ZnO,\quad (H_3C)_2ZnO_2$$

In ersterer Reihe jedoch lässt sich der Sauerstoff entziehen und das Methyl kommt an Schwefel gebunden zu Tage; in der zweiten gerade umgekehrt, lässt sich das Zink herausnehmen und das Methyl tritt an Sauerstoff gebunden in Freiheit. Somit sind beide Oxydationsvorgänge

Digitized by Google

verschieden, und ganz klar tritt der Unterschied hervor bei folgender Constitutionsannahme:



und $H_3C.Zn.CH_3$, $H_3C.ZnOCH_3$, $H_3COZnOCH_3$.

Molekularverbindungen des Zinkmethyls.

Die oben angeführte Verbindung $H_3C.ZnJ$. und ihr Chloranalogon wären als Molekularverbindungen aufzufassen; sie lassen sich wirklich auch durch directe Vereinigung von Zinkmethyl und Jodzink erhalten (Wanklyn. Chem. Soc. J. (1) XIII. 124). Bestimmt gilt dies jedoch vom Körper: $\{(H_3C)_2O\}_4 (H_3C)_2Zn$, der aus Methyloxyd und Zinkmethyl gebildet, sogar in Dampfform existenzfähig ist (Frankland. A. C. CXI. 44).

2. Gruppe. *$H_3C.Hg(\dot{X})$.*

$H_3C.Hg.J$. Frankland. P. T. 1852. 417.

Sm. 143°. Bildet sich im Sonnenlicht aus Jodmethyl und Quecksilber. Auch die ähnliche Brom- und Chlorverbindung wurde erhalten (Buckton. Chem. Gaz. 1858. 117; Strecker. A. C. XCII. 57).

$H_3C.Hg.OH$. Frankland. l. c.

Durch Alkalien aus obigem Körper erhaltene Verbindung, die sich als Base verhält. Die Salze wurden von Buckton und Strecker l. c. untersucht.

$H_3C.Hg.CH_3$. (Quecksilbermethyl). Buckton. l. c.

D. 8,29 (Rechnung 7,95). Sp. 93—96°. S. g. 3,069.

Es bildet sich:

1. Aus obiger Jodverbindung mit Zinkmethyl oder Alkalien.
2. Aus Natriumamalgam und Jodmethyl. (Frankland. Duppa. Chem. Soc. J. (2) I. 415.)
3. Aus Chlorquecksilber und Zinkmethyl.

Durch Jod und Brom, Salzsäure und Schwefelsäure wird

Digitized by Google

eine der Methylgruppen unter Bildung von Salzen der obigen Hydroxylverbindung: $H_3C.Hg.OH$ herausgenommen. Wasserstoff in st. n. scheint beide als Methan zu entführen, was darauf hinweist, dass die Zwischenstufe $H_3C.Hg.H$ nicht existenzfähig ist und sofort in Methan und Quecksilber zerfällt.

Durch Zink und Natrium wird das Quecksilber ersetzt (Frankland, Duppa. Chem. Soc. J. (2) II. 29).

Als Molekularverbindungen wären vielleicht wieder einige der beschriebenen Körper, z. B. $H_3C.Hg.J$ aufzufassen; in dieser Richtung erhielt nur Buckton (l. c.) Bestimmtes und zwar eine Verbindung von Quecksilbermethyl und Zinnchlorid.

Allgemeines. Der Gesammtcharakter dieser Metallderivate prägt wieder die Methylgruppe als eine bestimmt positive aus, deren Verbindungen mit anderen Elementen desto labiler sind, nachdem in letzteren die Metallnatur stärker hervortritt. Zink stellt sich in dieser Hinsicht dem Quecksilber voran; somit ergreift Zinkmethyl jede Gelegenheit entweder zur gänzlichen Trennung (Einwirkung von Wasser und Ammon) oder zur Entfernung der beiden positiven Theile (Sauerstoff und schweflige Säure); zur Einführung der Methylgruppe ist kein Körper fähiger. Das Quecksilber, dessen Metallnatur weniger stark ausgeprägt ist, verhält sich anders; während das Zinkmethyl, seiner grossen Zersetzungsneigung gemäss, fast sofort in jeder Reaction beide Methylgruppen verliert, bietet das Quecksilbermethyl eine Zwischenstufe, die sogar ganz bestimmt in den Vordergrund tritt; darin an eine einzige Methylgruppe gebunden, zeigt sich das Quecksilber so zu sagen einerseits nackt mit Beibehalt seiner metallischen Natur, wodurch das Ganze sich als einatomiges Metall verhält.

In dieser Hinsicht ist noch Einiges von Wichtigkeit: während negative Elemente, Chlor, Brom und Jod bei Zersetzung vom Wasserstoff im Methan bei abnehmend negativer Natur auch die Fähigkeit zu dieser Reaction verlieren, verhalten sich die Metalle Jodmethyl gegenüber fast ähnlich: alle sind im Stande das Jod zu ersetzen. Leicht wird dies verständlich, wenn man berücksichtigt, dass in letzterer Reaction das Metall sich einer-

Digitized by Google

seits der positiven Methylgruppe, anderseits dem negativen Jod anlegt; bei stark ausgeprägtem Metallcharakter ginge somit wohl letztere Reaction leichter vor sich, doch erstere wird erschwert, somit bleibt das Ganze fast unbeeinflusst.

Noch allgemeiner möchte ich dieses so ausdrücken: Hat man eine Verbindung von zwei Elementen oder Gruppen gleicher Natur, somit beide positiv $\overset{+}{A}.\overset{+}{B}$ oder negativ $\overset{-}{A}.\overset{-}{B}$, so wird der Angriff eines andern Elementes (C_2) heftiger sein, nachdem dessen Charakter stärker ausgeprägt negativ $(\overset{-}{C_2})$ oder positiv $(\overset{+}{C_2})$ ist. Hat man jedoch eine Verbindung von zwei Elementen oder Gruppen entgegengesetzter Natur $\overset{-}{A}.\overset{+}{B}$, so wird der Angriff eines andern Elements nicht so bestimmt durch dessen chemischen Charakter bedingt sein.

Schliesslich ist noch der niedere Siedepunkt des Zinkmethyls, z. B. dem Methyloxyd gegenüber wichtig, und lässt sich nur mit demjenigen weit grösseren, der zwischen Zink und Sauerstoff besteht, in Einklang bringen durch die Annahme, dass ersteres nicht etwa Zn_2, sondern einer viel stärkeren Polymerisation zu Grunde liegt. Bei dieser Annahme erklärt sich dann aber zugleich, dass die Metallnatur im Zink des Zinkmethyls weit stärker ausgeprägt ist, als im Metall selbst; im ersteren Fall zersetzt es Wasser, wie Kalium, im letzteren hat es durch innere Bindung seine heftige Aeusserung theilweise eingebüsst.

Hier seien noch einige Metallderivate angeführt:

3. $H_3C.Mg.J$. Cahours. A. P. (3) LVIII. 5.

Hiervon ist nur bekannt, dass bei Einwirkung von Magnesium auf Jodmethyl ein Körper gebildet wird, der obige Elemente enthält, und mit Wasser zu Methanbildung führt.

4. $Al(CH_3)_3.AlJ_3$. Cahours. l. c.

Bildet sich aus Aluminium und Jodmethyl als Flüssigkeit, die von Wasser unter Methanbildung zersetzt wird.

5. $Al(CH_3)_3$ oder $Al_2(CH_3)_6$. Odling. Buckton. P. R. XIV. 19.

Digitized by Google

D. 2,8 bei 220—240°; 3,9—4,1 bei 160—162°; 4,3—4,4 über 130° (Rechnung für $Al(CH_3)_3$ 2,5); also ist es bei niederer Temperatur $Al_2(CH_3)_6$, zersetzt sich aber allmählich in $Al(CH_3)_3$. Sp. 130°. Sm. 0°. Bildet sich aus Aluminium und Quecksilbermethyl.

6. $W(CH_3)_4J_2$. Riche. A. P. (3) L. 5.

Sm. 110° (Cahours. A. P. (3) LXII. 290), bildet sich aus Jodmethyl und Wolfram; giebt mit Chlorquecksilber die Chlorverbindung, mit Silberoxyd das Oxyd: $OW(CH_3)_4$, das sich als schwache Base verhält und wovon einige Salze dargestellt wurden.

C. In einer dritten Abtheilung der Derivate $H_3C.R$ sind diejenigen zusammengefasst, worin R ein dreiatomiges Element an den Kohlenstoff gebunden enthält. In erster Linie stellt sich der Stickstoff, somit die Reihe: $H_3C.N(\overset{''}{X})$.

A. Methylamin ($H_3C.NH_2$). Rochleder. A. C. LXXIII. 56. Wurtz. C. r. XXVIII. 223.

D. 1,08 (Rechnung 1,0731). (Jzarn. A. P. (3) XXX. 443.) Sp. 0°. Bei 12°,5 lösen sich 1153,9, bei 25° 959 Vol. in Wasser.

Es bildet sich:

1. Aus Jod- oder Brommethyl und Ammon: $NH_3 + JCH_3 = H_2N.CH_3 + JH$ (Hofmann. P. T. 1850. 93).

Hierauf lässt sich jedenfalls die von Berthelot aufgefundene Bildungsweise zurückführen, die beim Erhitzen von Alkohol mit Chlor- oder Jodammonium Methylamin erzielt; zunächst findet hier Dissociation des Ammonsalzes statt, sodann aus der dabei freiwerdenden Säure Jodmethyl; es fand sich dadurch in dem nämlichen Reactionsproduct auch Methyloxyd vor. Hofmann erhielt sogar bei Anwendung von Jodphosphonium in der ersten Einwirkungsphase das Jodmethyl (B. B. IV. 205); anderseits zeigte Weltzien, dass Ammoniak und Methylalkohol selbst bei Anwesenheit von Phosphorsäureanhydrid der Aminbildung unfähig sind. (A. C. CXXXVI. 167.) (Siehe über diese Reaction auch: Dusart, Bardy. C. r. LXXIV. 189; Merz, Weith. B. B. VIII. 458.)

Digitized by Google

2. Methylamin entsteht ebenfalls bei Einwirkung von Ammon auf einige Ester:

$$H_3C.OZ + NH_3 = H_3C.NH_2 + HOZ$$

so auf Methylnitrat (Juncadella. C. r. XLVIII. 342; Carey Lea. Sill. Am. J. (2) XXXIII. 227) und auf Methylsulfit (Carius. A. C. CX. 209).

Umbildung in Methan. Wurtz erhielt schon bei einfachem Erhitzen des Methylamins Methan (l. c.); jedenfalls hat sich hier zuerst Wasserstoff gebildet, der dann die Reduction herbeiführt. Berthelot erhielt dann auch dasselbe Product vermittelst Jodwasserstoff (C. r. LXIV. 760):

$$H_2N.CH_3 + H_2 = H_3N + CH_4.$$

Umbildung in Methylalkohol. Linnemann erhielt durch Einwirkung von Silbernitrit sofort Methylalkohol aus Methylamin: $H_3C.NH_2 + AgNO_2 = H_3C.OH + N_2 + AgOH$ (A. C. CXLV. 38).

Das Methylamin ist eine Base, die sich dem Ammoniak ganz zur Seite stellt (Wurtz. Carey Lea. l. c.); es verhält sich den Metallverbindungen gegenüber ganz ähnlich, vereinigt sich z. B. mit Chlorsilber, giebt mit Chlorplatin das Analogon des Magnus'schen ($PtCl_2(NH_2CH_3)_2$) und dasjenige des Reiset'schen Salzes (Wurtz. l. c.), giebt einen Alaun (Camille. C. r. LXXVII. 898), das dem gewöhnlichen isomorph regulär krystallisirt (Schabus „Best. der Krystallgestalt u. s. w.").

Mit Kalium scheint sich ein Substitutionsproduct zu bilden, mit Jod entsteht $H_3C.NJ_2$, das von Kali zersetzt wird; gleiches scheint mit Brom und Chlor stattzufinden (Wurtz. l. c.).

Methylhydroxylamin (H_5CNO). Seine Constitution ist noch nicht genügend festgestellt (Lossen, Zanni. A. C. CLXXXII. 220). Verbindet sich mit Salzsäure, hernach mit Chlorplatin.

Nitromethan $\left(H_3C.N\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right)$ Kolbe. J. P. (2) V. 427. Sp. 100° (Kolbe) 99° (Meyer B. B. V. 517). Bildet sich

Digitized by Google

aus Silbernitrit und Jodmethyl (Meyer). Wichtig ist die Isomerie dieses Körpers mit Methylnitrit. Die Interpretation dieser Erscheinung gründet sich auf die Thatsache, dass bei Reduction der Nitroverbindung die Methylgruppe als Methylamin — somit an Stickstoff gebunden in Freiheit gesetzt wird (Saytzeff. J. P. (2) VI. 233; Preibisch. J. P. (2) VII. 480; VIII. 312), während bei Zersetzung vom Nitrit durch Kali Methylalkohol — somit Methyl an Sauerstoff gebunden frei wird; hierauf stützend wird angenommen, dass auch in den Verbindungen selbst ähnliches stattfindet, also bei Annahme von trivalentem Stickstoff u. s. w. $H_3C-N\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix}$ und $H_3C-O-N=O$ die Isomerie angiebt. Die Bildung aus Silbernitrit unterliegt einiger Schwierigkeit, da man Nitriten gewöhnlich die Gesammtformel M.ONO beilegt; auch wenn man für das Silbersalz $AgNO_2$ wählte, würde sie noch nicht gänzlich gehoben sein, da dann die gleichzeitige Bildung von Methylnitrit (die immer zutrifft) unerklärt bleibt. Hier will ich bemerken, dass die Schwierigkeit einigermaassen beseitigt ist, wenn man in Betrachtung zieht, dass die Einwirkung des Jodmethyls nicht nothwendig einfacher doppelter Umtausch sein muss, doch z. B. auch in folgender Weise vor sich gehen könne:

$$AgON=O+JCH_3=AgON\begin{matrix}OJ\\CH_3\end{matrix}=H_3C.N\begin{matrix}OJ\\OAg\end{matrix}=JAg+H_3C.N\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix}$$

$H_3C.N\begin{matrix}O\\|\\N\end{matrix}-O\,Zn\,CH_3$. Frankland. A. C. XCIX. 342.

Bildet sich bei Einwirkung von Stickstoffoxyd auf Zinkmethyl durch directe Addition; mit Wasser tritt die eine Methylgruppe als Methan aus und bildet sich das basische Zinksalz einer nur in seinen Salzen studirten Dinitromethylsäure ($H_3C\overset{O}{\diagdown\!\diagup}N-N-OH$):

$$H_3C\overset{O}{\diagdown\!\diagup}N-NO\,Zn\,CH_3+H_2O=H_3C\overset{O}{\diagdown\!\diagup}N-N-O\,Zn\,OH+CH_4$$

(Siehe auch Zuckschwerdt. B. B. VII. 291.)

Digitized by Google

B. Dimethylamin $\left(H_3C.N\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right)$. Hofmann. P. R. XII. 380.

Sp. 8—9°. Bildet sich aus Methylamin wie dieses aus Ammoniak, somit daneben in den früher angeführten Reactionen. Verhält sich ganz wie genannte Base (siehe auch Petersen. A. C. CII. 317).

Nitrosodimethylamin $\left(H_3C.N\begin{matrix}CH_3\\NO\end{matrix}\right)$. Fischer. B. B. VIII. 1587.

Bildet sich als Flüssigkeit aus obigem Körper und salpetriger Säure:

$$(H_3C)_2NH + HONO = (H_3C)_2N.NO + H_2O.$$

Dimethylhydrazin $\left(H_3C.N\begin{matrix}CH_3\\NH_2\end{matrix}\right)$. Fischer. l. c.

Bildet sich durch Reduction der angeführten Nitrosoverbindung; verhält sich als einsäurige Base, deren Chlorhydrat sich mit Chlorplatin verbindet:

$$\{(H_3C)_2.N.NH_2.HCl\}.PtCl_4.$$

C. Trimethylamin $((H_3C)_3N)$. Hofmann. l. c.

Sp. 9°. Entsteht ganz wie Dimethylamin, somit in der nämlichen Reaction, wobei jener Körper gebildet wird. Verhält sich wieder dem Ammoniak ganz analog, giebt ebenfalls einen Alaun (Reckenschusz. A. C. LXXXIII. 344), dessen Krystallform eben auch dem regulären System angehört (Schabus. l. c.). Von einigen wird behauptet, dass aus seinen Salzen ein Ammonium-Amalgam darstellbar sei (Pfeil, Lippmann. Sill. Am. J. (2) XLII. 72; Wetherill do. (2) I. 369). Landolt fand dies nicht bestätigt (A. C. Suppl. VI. 346), auch Wurtz's Versuche beim Methylamin führten zu negativen Schlüssen (l. c.).

D. Tetramethylammoniumjodid $\left((H_3C)_3N\begin{matrix}CH_3\\J\end{matrix}\right)$. Hofmann. A. P. (3) XXXIII. 147.

K. Quadratisch. Beim Zusammenbringen von Methyljodid mit Trimethylamin bildet sich ein Additionsproduct, worin jedoch die zusammengebrachten flüchtigen Körper zu einem

Digitized by Google

neuen Ganzen verwachsen sind, das sogar der Hitze des geschmolzenen Bleies widersteht (Hofmann. B. B. VII. 530).

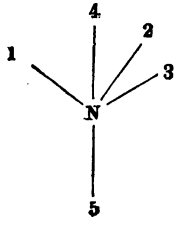
Mit einem Worte sei schliesslich auf die Natur der Reaction von Jodmethyl auf Ammoniak hingewiesen, wobei nach Anfang des Vorgangs in jedem Augenblicke das Jodmethyl zwischen Ammoniak, Methyl-, Di- und Trimethylamin getheilt wird, abhängig von Menge und Einwirkungscoëfficient.

Tetramethylammoniumhydroxyd $\left((H_3C)_3N\begin{matrix}CH_3\\OH\end{matrix}\right)$. Hofmann. l. c.

Entsteht aus obiger Jodverbindung durch Silberoxyd, verhält sich ganz wie Kalihydrat, hat sogar mit Schwefelsäure dieselbe Neutralisationswärme: 31010 cal. (Thomsen B. B. IV. 308). Somit wird es hier noch schwieriger an einfache Zusammenlegung von etwa Trimethylamin und Methylalkohol zu denken; die Hydroxylgruppe hat eine ganz andere Natur erhalten, sich somit einem andern Atom angelegt; nämliches muss mit der Methylgruppe, woran sie gebunden war, geschehen sein, d. h. vom Trimethylamin gehen, wohl von Stickstoff herrührend (als Schluss vom Vergleich mit anderen Körpern), zwei neue Valenzen aus.

Zwischen diesen sogenannten Ammoniumderivaten und der früher erwähnten Sulfingruppe besteht grosse Uebereinstimmung; auch sie dankt ihre Existenz der Wirkung zweier neuen Affinitäten, von den erstern drei dadurch verschieden, dass sie nur ausnahmsweise auftreten, die aber noch unter sich ungleich sind: eins von Beiden bindet vorzüglich negative, die zweite positive Atome oder Gruppen. Dieselben Schlüsse lassen sich hier wieder auf Bezug etwaiger Isomerie ziehen, die auch wirklich stattzufinden scheint; wenigstens erhielt Ladenburg zwei verschiedene Körper von der Gesammtformel $N(A_3BC)$ (B. B. X. 561).

Fig. IV.

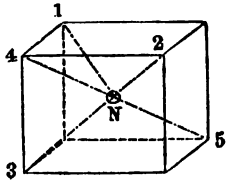


Wollte man dies Verhalten wieder durch eine geometrische Figur be-

Digitized by Google

zeichnen, so wäre dazu Fig. IV vielleicht geeignet, worin 1, 2 und 3 die ersten unter sich wahrscheinlich gleichen, 4 und 5 die supplementairen unter sich verschiedenen Valenzen bezeichnen. Leichter verständlich wird diese perspectivische Zeichnung durch einen Kubus (Fig. V), in dessen Mitte man sich den Stickstoff denkt, während die ersten Valenzen den Ecken 1, 2 und 3, die beiden anderen 4 und 5 zugerichtet sind.

Fig. V.



Ein Paar Bemerkungen möchte ich dann hier noch einschalten. Meyer und Lecco haben die Identität von zwei Dimethylaethylammoniumjodiden behauptet, deren erstere aus Dimethylaethyl-, die andere aus Methyldiaethyl dargestellt war, deren Verschiedenheit somit Folge der obigen Betrachtungen ist, und durch diejenigen der Figuren VI und VII bezeichnet werden kann (worin M und E resp. Methyl und Aethyl vorstellen). Die völlige Gleichheit der Symmetrieebenen der beiden Körper kann hier eine gänzliche Identität der Krystallform herbeiführen, was jetzt die physikalische Beschaffenheit ist, wodurch sich eine derartige Isomerie am leichtesten kundgiebt; es erscheint demnach, wie auch Lossen behauptet, dass die Identität beider Körper nicht genügend dargethan ist. Die von Lossen selbst aufgefundenen Thatsachen, wonach im Hydroxylamin die drei Wasserstoffatome unter sich verschieden sind, liesse sich durch obiges Symbol derartig deuten, dass der Körper nicht $H_2N.OH$, sondern

Fig. VI.

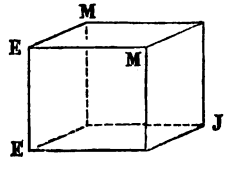


Fig. VII.

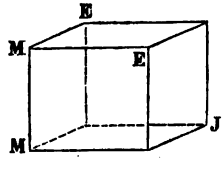
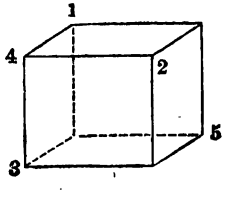


Fig. VIII.



Digitized by Google

$ON.H_3$ sei, und sich der Sauerstoff z. B. 1 und 2 angelegt hat, wodurch dann für Wasserstoff drei unter sich verschiedene Stellen (3, 4 und 5) übrig bleiben, somit ein Derivat $ON(A.B_2)$ in drei Isomeren auftreten kann, nachdem A in 4, 3 oder 5 gebunden ist.

Beim Erhitzen verwandelt sich Tetramethylammoniumhydroxyd wahrscheinlich in Methylalkohol und Trimethylamin (Hofmann. l. c.). Von den beschriebenen Salzen sei hier der Uebereinstimmung mit Chlorkalium wegen das Chloroplatinat des Chlorids angeführt, das ebenfalls, wie auch das Chlorid, regulär krystallisirt (Hofmann. l. c.). (Schabus. A. C. XCIX. 20.) Das Nitrat scheint hexagonal (v. Lang. W. B. LV. (2) 417) zu krystallisiren.

Seitdem auch für Jodkalium eine ähnliche Eigenschaft aufgefunden ist, deutet die Existenz der Polyjodide auf obige Uebereinstimmung hin. Folgende seien hier angeführt:

Trijodid: $(H_3C)_3N\overset{CH_3}{J}J_2$. Weltzien. A. C. XCIX. 1. K. Rhombisch a:b:c = 1,4037:1:0,8312 (Schabus).

Pentajodid: $(H_3C)_3N\overset{CH_3}{J}J_4$. Weltzien. l. c. K. Monoklin (Schabus).

Joddichlorid: $(H_3C)_3N\overset{CH_3}{J}Cl_2$. Weltzien. l. c. K. Quadratisch. a:b = 1:0,663 (Schabus).

Jodtrichlorid: $(H_3C)_3N\overset{CH_3}{J}Cl_3$. Weltzien. l. c.

Jodtetrachlorid: $(H_3C)_3N\overset{CH_3}{J}Cl_4$. Weltzien. l. c.

Jodpentachlorid: $(H_3C)_3N\overset{CH_3}{J}Cl_5$. Weltzien. l. c.

Risse (A. C. CVII. 223) bildete aus Tri- und Pentajodid vermittelst Quecksilber Körper, die er als $(H_3C)_3N\overset{CH_3}{J}.HgJ_2$ und $\left((H_3C)_3N\overset{CH_3}{J}\right)_2 3HgJ_2$ betrachtet.

Digitized by Google

Jörgenssen (B. B. II. 460) versuchte eine Interpretation derartiger Körper durch Annahme von Trivalenz der Halogene; hier seien davon die Schlussfolgerungen angeführt: $X-J\begin{matrix}J\\J\end{matrix}$ (Trijodid), $X-J\begin{matrix}J-J\\J-J\end{matrix}$ (Pentajodid), $X-J\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}$ (Joddichlorid), $X-J\begin{matrix}Cl-Cl\\Cl-Cl\end{matrix}$ (Jodtetrachlorid). Risse's Körper: $X-J\begin{matrix}HgJ\\J\end{matrix}$. Es sei jedoch bemerkt, dass die übrigen Körper, somit $^3/_8$ diese Deutung nicht zulassen; die Interpretation bezieht sich aber auf die physikalisch studirten, also best bezeichneten Glieder.

In zweiter Linie stellen sich die Phosphorderivate, somit die Gruppe: $H_3C.P(\overset{''}{X})$.

A. Methylphosphin ($H_3C.PH_2$). Hofmann. B. B. IV. 605. D. 24,35 (Rechnung: 24). Sp. -14^0 bei 0,7585 Mr., 0^0 bei $1^3/_4$ à $2^1/_2$ Atm., 10^0 bei $2^1/_2-4$ Atm., 20^0 bei $4-4^1/_2$ Atm. Wenig in Wasser löslich. Bildet sich aus Jodphosphonium, Jodmethyl und Zinkoxyd, wobei letzteres zur Entführung der Jodwasserstoffsäure dient. Wahrscheinlich entsteht hierbei eine Verbindung von Methylphosphammonium- und Zinkjodid. Es verhält sich als schwache Base, verbindet sich z. B. mit Chlorwasserstoff zu einem Salz, das jedoch bei gewöhnlicher Temperatur dissociationsfähig, somit äusserst flüchtig ist; ebenfalls zersetzt es sich in Wasser. Stabiler ist die Jodwasserstoffverbindung, die sich beispielsweise aus Wasser unzersetzt abscheiden kann.

Methylphosphinsäure $\left(H_3C.P\overset{O}{(OH)_2}\right)$. Hofmann. B. B. V. 105.

Sm. 105^0. Bildet sich als Oxydationsproduct aus obigem Körper, vielleicht in zwei Phasen:

$$H_3C.PH_2 + O = H_3CP\overset{O}{H_2}, \quad + O^2 = H_3CP\overset{O}{(OH)_2}.$$

Digitized by Google

Verhält sich als starke zweibasische Säure, wovon zwei Salzreihen beschrieben wurden.

Methylphosphinchlorid $\left(H_3C.P\overset{O}{\underset{Cl_2}{}}\right)$. Hofmann. B. B. VI. 306.

Sp. 163°. Sm. 32°. Bildet sich aus der Säure vermittelst Phosphorpentachlorid, zersetzt sich sofort mit Wasser unter Rückbildung davon. Mit Methylalkohol scheint das Gleiche stattzufinden, nur entsteht statt Salzsäure Chlormethyl:

$$H_3C.P\overset{O}{\underset{Cl_2}{}} + 2H_2O = H_3C.P\overset{O}{\underset{(OH)_2}{}} + 2HCl$$

$$H_3C.P\overset{O}{\underset{Cl_2}{}} + 2HOCH_3 = H_3C.P\overset{O}{\underset{(OH)_2}{}} + 2ClCH_3.$$

Mit Ammon bildet sich ein Amid.

B. Dimethylphosphin $\left(H_3C.P\overset{CH_3}{\underset{H}{}}\right)$. Hofmann. B. B. IV. 610.

Sp. 25°. Bildet sich aus Methylphosphin, wie dieses aus Phosphorwasserstoff, also mit genanntem Körper gemischt in der oben angeführten Reaction. Wiewohl ebenfalls nur schwache Base, sind doch in dieser Hinsicht seine Eigenschaften etwas stärker ausgeprägt als beim Methylphosphin.

Dimethylphosphinsäure $\left(H_3C\,P\overset{O}{\underset{OH}{C}}H_3\right)$. Hofmann. B. B. V. 108.

Sm. 76°. Bildet sich ebenfalls durch Oxydation aus obigem Körper und verhält sich als starke einbasische Säure.

Dimethylphosphinchlorid $\left(H_3C\,P\overset{O}{\underset{Cl}{C}}H_3\right)$. Hofmann. B. B. VI. 307.

Sp. 204°. Sm. 66°. Aus der Säure durch Phosphorchlorid entstanden, verhält es sich Wasser, Methylalkohol und Ammon gegenüber ganz wie obiges Chlorid.

C. Trimethylphosphin $\left(H_3C.P\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{}}\right)$. Thénard. C. r. XXI. 144. XXV. 892.

Digitized by Google

Sp. 40—42 (Cahours. Hofmann. A. C. CIV. 1). Bildet sich aus Phosphorkalium und Chlormethyl (Thénard). Ganz ähnlich ist die Bildungsweise aus Phosphorzink oder -natrium und Jodmethyl (Cahours. Hofmann):

$$PM_3 + (ClCH_3)_3 = P(CH_3)_3 + (MCl)_3$$

im ersten Falle entsteht eine Verbindung von Trimethylphosphin und Zinkjodid.

Als zweite Bildungsweise wäre die Einwirkung von Jodmethyl auf Phosphorwasserstoff aufzufassen (Drechsel. Finkelstein. B. B. IV. 354; Hofmann. B. B. IV. 374), oder, nach Abänderung von Hofmann, Einwirkung von Jodmethyl und Jodphosphonium auf Zinkoxyd (l. c.), sowie von Methylalkohol auf Jodphosphonium, wobei zuerst Jodmethyl entsteht (B. B. IV. 209):

$$PH_3 + (JCH_3)_3 = P(CH_3)_3 + 3JH.$$

Als dritte Bildungsweise sei diejenige aus Phosphorchlorür und Zinkmethyl angeführt (Cahours. Hofmann. l. c.):

$$(PCl_3)_2 + (Zn(CH_3)_2)_3 = (ZnCl_2)_3 + (P(CH_3)_3)_2.$$

Schliesslich diejenige, welche Crafts und Sylva bei directer Einwirkung von Phosphor auf Jodmethyl beobachteten (Würtz. Dictionn. II. 938).

Stärker noch als beim Dimethylphosphin ist die basische Natur dieses Körpers ausgeprägt; schon nähert es sich dem Ammoniak, und man kennt Doppelverbindungen vom Chlorwasserstoffsalz, sogar das Analogon des Reiset'schen Salzes (Cahours. Hofmann. l. c. Cahours. Gal. C. r. LXXI. 208; Cahours. Hofmann. C. r. XLI. 831).

Trimethylphosphinoxyd $((H_3C)_3PO)$ Thénard. l. c.

Krystallinischer Körper, der sich durch directes Anlegen von Sauerstoff am Trimethylphosphin bildet (Hofmann. Cahours. A. C. CIV. 1). Auch Schwefel und Selen scheinen derartige Verbindungen zu geben vom Sm. resp. 105° und 84° (Cahours, Hofmann. l. c.). Ebenso verhalten sich Chlor, Brom und Jod; ersteres Additionsproduct bildet sich ebenfalls aus dem Oxyd durch Salzsäure: Trimethylphosphinoxyd hat gewissermaassen basische Eigenschaften (Cahours, Hofmann. l. c.).

Digitized by Google

D. Tetramethylphosphoniumjodid $\left((H_3C)_3P\overset{CH_3}{_J}\right)$ Hofmann, Cahours. C. r. XLI. 831.

Bildet sich beim directen Zusammenbringen von Trimethylphosphin und Jodmethyl, entsteht also ebenfalls bei denjenigen der früher beschriebenen Bildungsweisen vom Trimethylphosphin, worin Jodmethyl benutzt wird (Cahours, Hofmann. l. c. und C. r. XLIX. 87; Hofmann. B. B. IV. 209, 374; Drechsel, Finkelstein. B. B. IV. 354).

Das Jod lässt sich in dieser Verbindung vermittelst Silberoxyd durch Hydroxyl ersetzen, unter Bildung einer starken Base (Hofmann, Cahours. l. c.), die sich dem Kali fast ähnlich verhält und wovon die Salze beschrieben wurden (Hofmann, Cahours. A. C. CIV. 1). Bei höherer Temperatur zersetzt es sich unter Bildung von Trimethylphosphinoxyd: $(H_3C)_3P\overset{CH_3}{_{OH}} = (H_3C)_3PO + H.CH_3$ (Hofmann, Cahours. C. r. XLIII. 1092).

E. $\begin{matrix}P(CH_3)_2\\|\\P(CH_3)_2\end{matrix}$ Thénard. C. r. XXV. 892.

Dieses Analogon des flüssigen Phosphorwasserstoffs wurde wahrscheinlich von Thénard bei Einwirkung von Methylchlorid auf Phosphorcalcium erhalten, jedoch nicht eingehend studirt. Sp. angeblich 250°. Verbindet sich mit Sauerstoff und Salzsäure; auch von Cahours und Hofmann wird es beiläufig angeführt (C. r. XLI. 831).

$H_3C.P = P - P = P.CH_3$. Thénard. l. c.

Analogon des festen Phosphorwasserstoffs in der nämlichen Reaction erhalten und ebenfalls wenig studirt.

Allgemeine Betrachtungen über die Phosphorderivate.

Gewissermaassen bilden die Phosphorderivate eine den Stickstoffkörpern parallele Reihe, wie folgende schematische Zusammenstellung ergiebt:

Digitized by Google

$H_2N.CH_3$	$HN(CH_3)_2$	$N(CH_3)_3$	$\begin{matrix}H_3C\\HO\end{matrix}N(CH_3)_3$
$H_2P.CH_3$	$HP(CH_3)_2$	$P(CH_3)_3$	$\begin{matrix}H_3C\\HO\end{matrix}P(CH_3)_3$

Nicht nur Zusammensetzung, sondern auch Verhalten stimmt überein: beide Reihen sind Basen, nur stehen die Phosphorkörper in dieser Hinsicht etwas zurück; beide bilden sich aus Wasserstoffverbindung und Jodmethyl, wiewohl in der Phosphorreihe hierbei vorzüglich Trimethylphosphin entsteht, d. h. der Einwirkungscoëfficient vom Jodmethyl wächst beim Eintreten von Methylgruppen in die Wasserstoffverbindung. Wie beim Vergleich der Schwefel- und Sauerstoffkörper ist auch hier auffallend, dass bezüglich der Siedepunkte die Phosphorderivate denjenigen des Stickstoffs nicht weit nachstehen, wiewohl die Elemente selbst in dieser Hinsicht einen so grossen Unterschied zeigen. Auch hier weist dies Verhalten unbedingt auf die polymere Natur des Phosphors hin, welche auch durch die Dampfdichte bestätigt wurde.

Ganz wie Stickstoff hat der Phosphor neben drei noch zwei Valenzen anderer Natur, worauf sich die Verbindungsfähigkeit der Phosphinen mit Säuren, die Existenz der Phosphoniumderivate stützt; in dieser Hinsicht ist noch Einiges bemerkenswerth:

1) Die Jodwasserstoffverbindungen der schwachen Phosphorbasen sind stabiler, als die entsprechenden Producte mit Salzsäure, wiewohl letztere Säure sich Basen gegenüber immer energischer verhält. Es scheint mir dieser scheinbare Widerspruch darauf hinzuweisen, dass bei Verbindung von beiden Säuren mit den Phosphinbasen eine Trennung der Halogenen von Wasserstoff stattfindet, wobei sich jedes dem Phosphor anlegt. Beim Jodwasserstoff findet selbstverständlich eine derartige Trennung leichter statt, als bei der Salzsäure.

2. In zweiter Linie ist das stark basische Verhalten des Phosphoniumhydroxyds ein noch auffälligeres Zeichen des speciellen Charakters der letzten zwei Valenzen, da bei Sättigung

Digitized by Google

der ersten drei mit positiven Gruppen nur verhältnissmässig schwache Basen auftreten.

Der Uebereinstimmung von Phosphor- und Stickstoffgruppe stellen sich scharfe Unterschiede gegenüber, die sämmtlich darauf zurückzuführen sind, dass ersteres Element eine stärker ausgeprägte positive Natur hat, und seine beiden supplementären Valenzen mehr hervortreten; am einfachsten drückt sich dies Verhalten in der Thatsache aus, dass nur der Phosphor im Stande ist, fünf negative, z. B. Chloratome, zu binden.

Eine ganz neue Reihe, deren Existenz sich nur auf dies Verhalten stützt, findet beim Phosphor seine Glieder in Phosphinsäuren, Phosphinoxyd, Chlorid etc., worin ja die supplementären Valenzen negativen Sauerstoff tragen. Wichtig ist hierbei zu betrachten, welche Folgen diese negativen Elemente für die Natur des entstandenen Körpers haben; es erhellt sofort bei Betrachtung folgender Körperreihe:

1) $P(OH_5) = OP(OH)_3$ 2) $P(OH)_4CH_3 = OP\overset{(OH)_2}{CH_3}$

3) $P(OH)_3(CH_3)_2 = OP\overset{(CH_3)_2}{OH}$ 4) $P(OH)_2(CH_3)_3 = OP(CH_3)_3$

5) $P(OH)(CH_3)_4 = (H_3C)_3P\overset{CH_3}{OH}$

Erstere drei sind starke Säuren, der vierte Körper verhält sich fast indifferent, der fünfte ist eine starke Base; somit verschwindet beim Eintreten vom positiven wasserstoffähnlichen Methyl statt des negativen Sauerstoffs der negative Säurecharakter, wandelt sich zuletzt ganz in basische, positive Natur um. Interessant wäre es noch zu erforschen, ob auch erstere Säuren sich der Stärke nach in der gewählten Weise reihen. Hieran schliesst sich die Thatsache, dass die Methylgruppe sogar beim Ersetzen von Wasserstoff im Phosphorwasserstoff die positive basische Natur stärker hervortreten lässt, womit unbedingt die leichte Bildung des Trimethylphosphins vermittelst Jod-

Digitized by Google

methyl zusammenhängt. Beim Stickstoff tritt dies weniger stark hervor, weil schon das Ammon an und für sich eine starke Base ist.

Dieselbe Beschaffenheit des Phosphors erklärt auch gewissermaassen die sonst auffällige Nichtexistenz der Nitrokörper in der Phosphorreihe. Das Eigenthümliche davon, die Gruppe $-\overset{'''}{N}\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown O\end{matrix}$, wäre namentlich für Phosphor $-\overset{'''}{P}\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown O\end{matrix}$; bei der stärkeren Aeusserung jedoch der fünf Phosphorvalenzen würde sich diese Gruppe unbedingt in $-\overset{v}{P}\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O\\ \diagdown\!\!\diagdown O\end{matrix}$ umgestalten, und es wäre dann nur Wasser nöthig, dieselbe in $-\overset{v}{P}\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O\\ \diagdown\!\!\diagdown (OH)_2\end{matrix}$ überzuführen. Somit lässt sich behaupten, dass die Methylphosphinsäure: $H_3C\overset{v}{P}\begin{matrix}O\\ (OH)_2\end{matrix}$ das durch die eigenthümliche Natur des Phosphors bedingte Analogon der Nitrokörper beim Stickstoff ist: $H_3C.\overset{'''}{N}\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown O\end{matrix}$.

Aeusserst scharf stellt sich auch der Charakter beider Elemente gegenüber bei Zersetzung des analogen Tetramethylammonium- und -phosphoniumoxyds durch Hitze, welche die nachstehende Formel darthut:

$$(H_3C)_3\overset{v}{N}\begin{matrix}CH_3\\ OH\end{matrix} = (H_3C)_3\overset{'''}{N} + H_3COH$$

$$(H_3C)_3\overset{v}{P}\begin{matrix}CH_3\\ OH\end{matrix} = (H_3C)_3\overset{v}{P}O + H.CH_3$$

Ganz obigen Betrachtungen gemäss verliert der Stickstoff seine Pentavalenz, während Phosphor sie beibehält; obendrein büsst ersteres Element seinen negativen Sauerstoff ein, während letzteres sich damit gerade doppelt bindet. Es scheint, dass in den zuletzt beschriebenen, von Thénard dargestellten Körpern das Verhalten des Phosphors auftritt, wodurch es auch schon als Element ausgezeichnet ist, namentlich die

Digitized by Google

Fähigkeit seiner Atome, sich einander anzulegen, welche dem Stickstoff abgeht; bei näherem Studium wird dies vielleicht als dritter Unterschied zwischen den beiden Elementen klar hervortreten.

Schliesslich noch ein Wort über die Innigkeit, womit in den Phosphinsäuren das Methyl dem Phosphor anhaftet, welches Verhalten auffällig scheint (Hofmann. B. B. V. 105) und beispielsweise einen so bestimmten Unterschied zwischen Methylphosphinsäure $OP\begin{matrix}CH_3\\(OH)_2\end{matrix}$ und seinem Isomeren, methylphosphoriger Säure $P\begin{matrix}(OH)_2\\(OCH_3)\end{matrix}$ darstellt; in letzterer trennt sich ja die Methylgruppe leicht vom Phosphor. Vielleicht ist dies rückführbar auf das Gesammtverhalten des Kohlenstoffs, sich in chemischer Hinsicht so träge zu äussern; nur, wenn sich die Methylgruppe stark positiven Elementen angelegt hat, trennt sie sich leicht davon; alle andere, Stickstoff, Phosphor, Schwefel, Sauerstoff etc., hält sie meist kräftig zurück; darauf stützt sich sogar oft die Constitutionsbegründung der Kohlenstoffverbindungen. Wird also methylphosphorige Säure von Wasser zersetzt, welche Reaction sich zweiartig deuten lässt: $\frac{(HO)_2P|OCH_3}{HO|H}$ und $\frac{(HO)_2PO|CH_3}{H|OH}$, so muss davon der Kohlenstoffnatur gemäss ersteres Symbol bevorzugt werden.

In dritter Linie stellen sich die Arsenderivate, somit die Gruppe: $H_3C.As(\overset{\prime\prime}{X})$.

A. Methylarsinchlorid ($H_3C.AsCl_2$) Bayer. A. C. CVII. 257.

Sp. 133°. Der Körper hat die Fähigkeit, noch zwei Halogene aufnehmen zu können und damit Verbindungen $H_3C.AsCl_2.\begin{matrix}Cl_2\\Br_2\end{matrix}$ zu liefern, die sich schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzen:

Digitized by Google

$$H_3C.AsCl_2\overset{Cl_2}{Br_2} = AsCl_2\overset{Cl}{Br} + H_3C\overset{Cl}{Br}$$

Auch die entsprechenden Brom- und Jodderivate sind bekannt; letzteres (Sm. 25°) wird vom Jod ganz in obiger Weise zersetzt:

$$H_3CAsJ_2 + J_2 = H_3CJ + AsJ_3$$

(Bayer. l. c. Cahours. C. r. L. 1022).

Methylarsinoxyd ($H_3C.AsO$) Bayer. l. c.

Sm. 95°. Bildet sich aus dem Chlorid durch Alkalien, wandelt sich mit den drei Wasserstoffsäuren wieder in die angeführten Halogenderivate um. In gleicher Weise bildet sich die Schwefelverbindung (Sm. 110°) vermittelst Schwefelwasserstoff aus dem Oxyd (Bayer. l. c.).

Methylarsinsäure $\left(H_3C.As\overset{O}{(OH)_2}\right)$ Bayer. l. c.

Zweibasische Säure, die durch Oxydation des Oxyds entsteht.

Das Chlorid dieser Säure: $H_3C.As\overset{O}{Cl_2}$ lässt sich direct aus dem Oxyd und Chlor darstellen; mit Silberoxyd wird es in die Säure zurückgeführt; wie obige Körper erfährt es leicht eine Zersetzung nach der Gleichung:

$$OAs\overset{Cl_2}{CH_3} = OAsCl + ClCH_3.$$

B. Dimethylarsin (Kakodyl) $(H_3C)_2As.As(CH_3)_2$. Cadet. Mémoires des savants étrangers. III. 633.

D. 7,101 (Rechnung 7,255) Sp. 170°. Sm. — 6°. (Bunsen. A. C. XXXVII. 32.)

Es bildet sich aus Jodmethyl und Arsennatrium: $As_2Na_4 + (JCH_3)_4 = As_2(CH_3)_4 + 4JNa$ (Cahours, Riche. C. r. XXXVI. 1001; XXXIX. 541); die Bildung, von Cadet beobachtet (Erhitzung von arseniger Säure und Acetat), ist wahrscheinlich auf die Einwirkung von Methan und arseniger Säure zurückzuführen, wobei Wasserstoff des ersteren sich mit Sauerstoff vom Arsenoxyd verbindet.

Dimethylarsinchlorid ($(H_3C)_2AsCl$) Bunsen. l. c.

D. 4,56 (Rechnung 4,86) Sp. 100°.

Digitized by Google

Es bildet sich aus Dimethylarsin und Chlor, während die umgekehrte Reaction von Zink herbeigeführt wird (Bunsen. A. C. XLII. 27).

Mit Wasser scheint es ein Hydrat zu bilden:

$$\left((H_3C)_2AsCl\right)_2 + H_2O;$$

mit Kupferchlorür und Platinchlorid entstehen Doppelverbindungen:

$$\left((H_3C)_2AsCl\right)_2Cu_2Cl_2 \text{ und } \left((H_3C)_2AsCl\right)_2PtCl_4;$$

bei Erhitzung der letzteren bilden sich die sogenannten Kakoplatylderivate, die vielleicht dem folgenden Typus angehören:

$$\left((H_3C)_2As\right)_2PtCl_2.$$

Alkalien und Silbersalzen gegenüber verhält sich der in Rede stehende Körper als Salzsäureverbindung einer unbekannten Base $(H_3C)_2As.OH$.

$(H_3C)_2AsCl.Cl_2$ (Bayer. l. c.) bildet sich durch directes Zusammenbringen von Chlor mit obigem Körper, zersetzt sich wieder in typischer Weise:

$$(H_3C)_2AsCl_3 = AsCl_2CH_3 + ClCH_3.$$

Bayer lieferte den Nachweis, dass dieses Chlormethyl demjenigen aus Methylalkohol, somit auch demjenigen aus Methan ähnlich ist, fand wenigstens keine Verschiedenheit. Brom giebt ein derartiges Additionsproduct.

$(H_3C)_2AsBr$ (Bunsen. A. C. XXXVII. 38) bildet sich ebenfalls aus Kakodyl und Brom, lässt sich durch Quecksilber auch wieder in Ersteres überführen. Mit Brom giebt es ein Additionsproduct, dass sich obigem Körper ähnlich zersetzt.

$(H_3C)_2AsJ$ (Bunsen. l. c.) Sp. oberhalb 100°, bildet sich in der nämlichen Weise, wird auch wieder von Jod unter Verlust einer Methylgruppe, vielleicht unter vorhergehender Bildung eines Additionsproducts, angegriffen.

Auch die Fluorverbindung wurde erhalten (Bunsen. l. c.).

Dimethylarsinoxyd (Alkarsin) Bunsen. A. C. XXXV. 280. XXXVII. 12.

D. 7,555 (Rechnung 7,8324). Sp. 150°. Sm. —25°.

Digitized by Google

Das Anhydrid der Base $(H_3C)_2AsOH$, wovon obige Körper als Salze zu betrachten sind, bildet sich durch Oxydation des Dimethylarsins, sowie durch Einwirkung von Alkalien auf obige Salze, wobei als Zwischenproduct Körper der allgemeinen Formel:

$$6\left((H_3C)_2AsCl\right)\left(As(CH_3)_2\right)_2O$$

entstehen, die, wie Dampfdichte ergab, nicht unzersetzt flüchtig sind (Bunsen. A. C. XLII. 27).

Schliesslich ist die Bildung des Dimethylarsinoxyds aus Methylarsinoxyd oder Chlorid und Kali merkwürdig (Bayer. l. c.), weil es sich hier um eine Anhäufung der Methylgruppen am nämlichen Arsenatom handelt; vielleicht ist hier wieder das Methan der Körper, dessen Zwischenbildung die Reaction herbeiführt:

1) $(H_3C)AsO + KOH = H_4C + OAsOK$

2) $(H_3C.AsO)_2 + 2CH_4 = \left((H_3C)_2As\right)_2O + H_2O$

also stehe diese Einwirkung der Cadet'schen Reaction zur Seite.

Umgekehrt bildet das Oxyd mit den Wasserstoffsäuren die angeführten Halogenderivate, wieder unter Entstehen des obigen Zwischenproducts; auch andere Salze der bezeichneten Base sind in dieser Weise erhalten worden (Bunsen. C. P. XXXVII. 14).

Mit Salzen (Silbernitrat, Chlor- und Bromquecksilber) erhielt man aus Kakodyloxyd Verbindungen, die vielleicht dem Product $ClHgAs(CH_3)_2$ an die Seite zu stellen sind, das aus Chlorquecksilber und Dimethylarsin entsteht.

Es sei hier noch bemerkt, dass Bunsen (A. C. XLII. 15) ein Parakakodyloxyd erwähnt, das jedoch von Bayer als mit obigem Körper identisch dahingestellt wird; es könne sich hier um eine Isomerie: $(H_3C)_2\overset{III}{As}O\overset{III}{As}(CH_3)_2$ und $(H_3C)_2\overset{III}{As}\underset{O}{\overset{V}{As}}(CH_3)_2$ handeln.

Kakodylsäure $(H_3C)_2AsO_{OH}$. Bunsen. P. A. XLII. 146.

K. Monoklin. Bildet sich bei der Oxydation des soeben beschriebenen Körpers, somit auch bei derjenigen vom Kakodyl selbst.

Digitized by Google

Als indirecte Oxydation wäre somit die vorhergehende Bildung vom Chlorid $(H_3C)_2AsCl.Cl_2$ und die Zersetzung davon mit Wasser zu betrachten.

Umgekehrt wird es durch Reduction zu Körpern der obigen Gruppe zurückgeführt: durch phosphorige Säure zum Oxyd, durch Zinnchlorür zum Chlorid, durch Jod- sogar Bromwasserstoff zum Jodid und Bromid; im letzteren Falle wird die Reaction von Zink unterstützt.

Die Kakodylsäure verhält sich als einbasische Säure, scheint jedoch auch saure Salze geben zu können, ist jedenfalls durch grosse Fähigkeit zur Bildung von Doppelverbindungen ausgeprägt, so mit Salzsäure, Brom- und Fluorwasserstoff, Chlorquecksilber etc. Dies ganze Verhalten liesse sich erklären durch die Rolle, welche der doppelt gebundene Sauerstoff zu spielen vermag, namentlich unter Aufnahme zweier univalenten Gruppen in Einzelbildung überzugehen, nach dem Schema:

$$(H_3C)_2As\begin{matrix}//O\\\backslash OH\end{matrix} + X_1X_2 = (H_3C)_2As\begin{matrix}X_1\\O\\OH\end{matrix}X_2,$$

so wäre die Existenz von sauren Salzen durch Existenz eines Körpers $(H_3C)_2As\begin{matrix}O\\O\\OH\ HO\end{matrix}As(CH_3)_2$, einer Dikakodyl-

säure, zu deuten, die Chlorwasserstoffverbindung als $(H_3C)_2As\begin{matrix}Cl\\(OH)_2\end{matrix}$ u. s. w. zu betrachten.

Phosphorpentachlorid wandelt die Säuren in Chlorid um: $(H_3C)_2AsCl_3$; auch Salzsäure scheint dazu fähig, wenigstens bildet sich in höherer Temperatur damit das Zersetzungsproduct des obigen Chlorids: $H_3C.AsCl_2$.

$(H_3C)_2As\begin{matrix}(OH)_2\\Cl\end{matrix}$ (Bunsen. l. c.). Als Product zwischen Säure und Chlorid bildet es sich aus Letzterem mit Wasser, aus Ersterem wahrscheinlich mit Salzsäure, im ersten Falle vielleicht unter gleichzeitiger Bildung von $(H_3C)_2As\begin{matrix}OH\\Cl_2\end{matrix}$.

Digitized by Google

Bei Erhitzen (Bayer. l. c.) zersetzt es sich wahrscheinlich nach folgenden Gleichungen:

1) $(H_3C)_2As\overset{(OH)_2}{Cl} = (H_3C)_2As\overset{O}{OH} + HCl$

2) $(H_3C)_2As\overset{(OH)_2}{Cl} = ClCH_3 + H_3CAsO + H_2O$

3) $(H_3C)AsO + 2HCl = (H_3C)AsCl_2 + H_2O.$

Bunsen (l. c.) erhielt muthmaasslich bei Oxydation des Kakodyloxyds einen Körper:

$$(H_3C)_2AsO\overset{''}{\underset{O}{As}}(CH_3)_2,$$

ein Product also zwischen Oxyd und Säure, das sich auch mit Wasser in beide spaltet.

$(H_3C)_2As.S.As(CH_3)_2$ Bunsen. A. C. XXXVII. 16.

D. 7,72 (Rechnung 8,39) Sp. oberhalb 100°.

Bildet sich aus Schwefel und Dimethylarsin, aus Schwefelbarium und Chlorkakodyl, aus Schwefelwasserstoff und Kakodyloxyd.

Mit Säuren zersetzt es sich in Oxyd und Salz. Oxydation führt es in Kakodylsäure über.

Es verbindet sich direct mit Jod und mit Kupfernitrat.

$(H_3C)_2As.\underset{S}{As}(CH_3)_2$ Bunsen. l. c. Dieser Körper, obigem intermediären Oxyd entsprechend, bildet sich durch directe Schwefeladdition aus obigem Sulfid. Dazu lässt sich auch die Bildung durch Oxydation erklären, wobei freier Schwefel entstehen kann. Umgekehrt geht dann die Bildung aus Kakodylsäure und Schwefelwasserstoff vor sich, wobei ersteres zunächst theilweise Reduction erfährt und in den intermediären Sauerstoffkörper umgewandelt wird.

Der Körper zeigt in allen Reactionen ein Schwefelatom weniger stark gebunden zu haben als das andere; Hitze und Quecksilber entführt ersteres, und bei Oxydation, wodurch beide Schwefelatome entfernt werden, tritt das eine als Schwefel, das andere als Schwefelsäure zu Tage.

Digitized by Google

Eine analoge Verbindung entsteht auch aus Selen und Schwefelkakodyl: $(H_3C)_2\overset{'''}{As}S\underset{Se}{\overset{v}{As}}(CH_3)_2$ (Bunsen. l. c.).

$(H_3C)_2\underset{\underset{S}{\|}}{\overset{v}{As}}S\underset{\underset{S}{\|}}{\overset{v}{As}}(CH_3)_2$. Bunsen. l. c.

Bildet sich durch weiteren Schwefelzusatz aus Schwefelkakodyl, enthält wie oben den Schwefel wieder in zwei Formen gebunden.

Schwefelkakodylsäure $(H_3C)_2As\begin{matrix}S\\SH.\end{matrix}$ Bunsen. l. c.

Wurde durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die entsprechende Sauerstoffverbindung erhalten, ebenfalls aus dem besprochenen Körper:

$$(H_3C)_2\overset{'''}{As} - S - \underset{\underset{S}{\|}}{\overset{v}{As}}(CH_3)_2$$

durch Metallsalze, nach der Gleichung:

$$(H_3C)_2\overset{'''}{As} - S - \underset{S}{\overset{v}{As}}(CH_3)_2 + ZOM = (H_3C)_2\overset{'''}{As}OZ + MS\underset{S}{\overset{v}{As}}(CH_3)_2.$$

Verhält sich als einbasische Säure.

C. Trimethylarsin ($(H_3C)_3As$). Cahours, Riche. C. r. XXXIX. 541.

Sp. 100°. Es bildet sich aus Arsennatrium und Jodmethyl, andererseits aus Methyl- oder Dimethylarsinjodid und Zinkmethyl.

Ebenfalls hat es die Fähigkeit sich zwei Atomen Jod, Brom und Chlor anzulegen, ebenfalls ein Sauerstoff- oder Schwefelatom aufzunehmen. Ersteres Product zersetzt sich wieder unter Bildung von Jodmethyl nach dem bekannten Schema:

$$(H_3C)_3AsJ_2 = (H_3C)_2AsJ_2 + H_3CJ.$$

Digitized by Google

D. Tetramethylarsoniumjodid $\left((H_3C)_3As\begin{matrix}CH_3\\J\end{matrix}\right)$. Cahours, Riche. C. r. XXXVI. 1001.

Bildet sich durch einfaches Zusammenbringen von Trimethylarsin und Jodmethyl, also immer da, wo ersteres vermittelst Jodmethyl entsteht: bei Einwirkung von Arsennatrium, Arsenzink oder Arsencadmium, sogar vom Arsen an und für sich auf Jodmethyl (Cahours. C. r. XLIX. 87); in den letzten Fällen entstehen Doppelverbindungen des obigen Salzes mit Zink-, Cadmium- oder Arsenjodid. Schliesslich bildet es sich aus Kakodyl und Jodmethyl selbst, den folgenden Gleichungen gemäss:

1) $(H_3C)_2As.As.(CH_3)_2 + JCH_3 = (H_3C)_2AsJ + As(CH_3)_3$

2) $As(CH_3)_3 + JCH_3 = (H_3C)_3As\begin{matrix}CH_3\\J\end{matrix}$.

In der Hitze zersetzt sich das Jodid in Jodmethyl und Trimethylarsin.

Auch die entsprechende Bromverbindung wurde vermittelst Trimethylarsin oder Kakodyl und Brommethyl dargestellt (Cahours, Riche. l. c.).

Ganz dem Tetramethylammoniumjodid ähnlich giebt die Arsenverbindung ein Polyjodid:

$$(H_3C)_4AsJ_3$$

und vermittelst Silberoxyd eine Base:

$$(H_3C)_3As\begin{matrix}CH_3\\OH\end{matrix},$$

wovon einige Salze dargestellt wurden (Cahours, Riche. C. r. XXXVI. 1001).

Allgemeine Betrachtungen über die Arsenderivate.

Beim Vergleich dieser Körperreihe mit den entsprechenden Stickstoff- und Phosphorderivaten tritt sogleich ihr eigenthümlicher Charakter hervor. Was sich bei den letzten schon kundgab, die vorherrschende Neigung für negative Elemente, tritt

Digitized by Google

hier ganz in den Vordergrund, die Wasserstoffverbindungen fehlen und sind durch die entsprechenden Halogenderivate ersetzt; statt:

$$H_3C.PH_2 \quad \text{und} \quad (H_3C)_2PH$$

hat man hier:

$$H_3C.AsCl \quad \text{und} \quad (H_3C)_2AsCl,$$

welche letzteren sogar nicht von Wasserstoff in stat. nasc. in die den ersteren entsprechenden Derivate überführbar sind. Das eingetretene Chlor hat auch diesen Körpern den Charakter von Basen gänzlich genommen, welcher zwar auch beim Trimethylarsin fast gar nicht ausgeprägt ist. Vielmehr verhalten sie sich als Halogenverbindungen von zwei- und einatomigen Metallen: $H_3C.\overset{\prime\prime}{A}s$ und $(H_3C)_2\acute{A}s$, die sich am besten dem Methylquecksilber $H_3C.\acute{H}g$ an die Seite stellen, deren Oxyde sich auch ganz wie die von Metallen verhalten. Wie bei den Phosphinen von Addition an Halogene wegen des an Phosphor gebundenen Wasserstoffs, der jedenfalls Substitution unterliegen würde, nicht die Rede sein konnte, bedingt die Existenz obiger Halogenderivate diejenige einer neuen Reihe vom allgemeinen Typus: $(H_3C)AsCl_2.Cl_2$ und $(H_3C)_2AsCl.Cl_2$; und diese Existenz führt eine eigenthümliche Reihe von Zersetzungen mit sich, die man in folgenden Gleichungen darlegen kann:

1) $(H_3C)_3As + Cl_2 = (H_3C)_3AsCl_2 = (H_3C)_2AsCl + ClCH_3$
2) $(H_3C)_2AsCl + Cl_2 = (H_3C)_2AsCl.Cl_2 = (H_3C)AsCl_2 + ClCH_3$
3) $(H_3C)AsCl_2 + Cl_2 = (H_3C)_2AsCl_2.Cl_2 = AsCl_3 + ClCH_3$

Beiläufig sei hier bemerkt, dass die eintretenden positiven Methylgruppen dieses Anlegen von Chlor bevorzugen, dass $AsCl_5$ nicht unter Umständen darstellbar ist, wobei schon $(H_3C)_3AsCl_2$ verhältnissmässig stabil ist. Wichtig ist umgekehrt, dass die schon in Allem so ausgeprägte positive Natur des Arsens auch eine weniger starke Bindung der Methylgruppe, die ja dem Wasserstoff ähnlich ist, herbeiführt.

Selbstverständlich hat auch das oben besprochene Ver-

Digitized by Google

halten die Existenz von Körpern zur Folge, die sich nur in der Phosphorreihe wiederfinden:

$(H_3C)_3AsO$ $(H_3C)_2As\overset{O}{\underset{OH}{}}$ $(H_3C)As\overset{O}{\underset{(OH)_2}{}}$

entsprechend:

$(H_3C)_3PO$ $(H_3C)_2P\overset{O}{\underset{OH}{}}$ $(H_3C)P\overset{O}{\underset{(OH)_2}{}}$

Damit nicht das starke Hervortreten der gesammten Arsenderivate etwa als eine Folge von der Beschaffenheit des genannten Elementes betrachtet wird, sei bemerkt, dass hier ein zufälliger Auswachs vorliegt, der so manchen Theil der organischen Chemie ausprägt und immer durch leichtes Erhalten der Grundproducte dargethan wird, welcher jedoch nicht der wirklichen Ausdehnung eines Gebietes, sondern nur der Umgebung, die Essigsäure und arsenige Säure in grossen Mengen darbot, zugeschrieben werden muss.

In vierter Linie stellen sich die Antimonderivate, somit die Gruppe: $H_3C.Sb(\overset{''}{X})$.

A. $(H_3C)_2\overset{V}{Sb}(=O)-O-\overset{V}{Sb}(=O)(CH_3)_2$. Landolt. J. P. LXXXIV. 332.

Nur nebst dem daraus vermittelst Schwefelwasserstoff dargestellten Schwefelderivat beiläufig erwähnt. Sm. 100°.

B. Stibmethyl. $((H_3C)_3Sb)$. Landolt. J. P. LII. 385; LXXXIV. 330.

Sp. 80°,6. S. 1,523 bei 15°. Bildet sich aus Jodmethyl und Antimonkalium oder -natrium.

Geht bei Oxydation durch Sauerstoff unter Verlust von Methylgruppen in obigen Körper über.

$(H_3C)_3SbCl_2$. Landolt. J. P. LXXXIV. 334.

K. Hexagonal. a:b = 1,2102:1 (von Rath). Entsteht durch Chlor aus Stibmethyl, ganz wie auch das Brom- und Jodproduct (ebenfalls Hexagonal. Sm. 107°). Letzteres erhielt auch Buckton sofort aus Antimon und Jodmethyl (Chem. Soc. J. XIII. 115). Zinkmethyl entzieht demselben theilweise wieder Jod.

Digitized by Google

$(H_3C)_3Sb\,O$. Landolt. l. c.

Durch Oxydation aus Stibmethyl gebildet, verhält es sich als die Base der obigen Halogenderivate, welche auch durch die Haloidsäuren aus ihr entstehen. Dabei bilden sich Zwischenproducte der Gesammtformel: $Sb(CH_3)_3O + Sb(CH_3)_3Cl_2$. Auch andere Säuren bilden Salze. Die entsprechende Schwefelverbindung wurde durch directe Addition dieses Elementes an Stibmethyl, auch vermittelst Oxyd und Schwefelwasserstoff erhalten (Landolt. l. c.).

C. $Sb(CH_3)_4$ meint Buckton bei Einwirkung von Zinkmethyl auf $(H_3C)_3SbJ_2$ erhalten zu haben; wahrscheinlich wird es wohl als Gemisch aufzufassen sein (Chem. Soc. J. XIII.115).

Tetramethylstiboniumjodid. $(H_3C)_3Sb\begin{matrix}CH_3\\J\end{matrix}$. Landolt. J. P. LII. 385.

K. Hexagonal a:b = 1,422:1 (von Rath. P. A. CX. 115). Löst sich bei 23° in 3,3 Theilen Wasser (Landolt. J. P. LVII. 137). Bildet sich aus Stib- und Jodmethyl, somit aus Jodmethyl und Antimonkalium oder -natrium. Elektrolyse führt es in Stibmethyl über; ebenfalls bildete auch Natriumamalgam nicht das oben angeführte Buckton'sche Stibtetramethyl. Hitze, sogar unter 100°, führt es in Stibmethyl um; die nämliche Zersetzung bewirkt auch Antimonkalium. Es verhält sich dem Jodkalium ähnlich, löst beispielsweise Quecksilberjodid, und wird von Silberoxyd in eine Base umgewandelt:

Tetramethylstiboniumoxyd $(H_3C)_3Sb\begin{pmatrix}CH_3\\OH\end{pmatrix}$. Landolt. J. P. LII. 187. LVII. 134.

Von Landolt als Anhydrid beschrieben, ist merkwürdigerweise zum Theil unzersetzt flüchtig, während starke Hitze es in Stibmethyl und Antimonoxyd überführt. Verhält sich als starke, dem Kali analoge Base, löst beispielsweise Schwefel. Giebt mit Säuren eine Salzreihe, wovon hier nur angeführt werden mag, dass der vermittelst Schwefelwasserstoff dargestellte Schwefelkörper: $(H_3C)_4Sb.S.Sb(CH_3)_4$ unzersetzt flüchtig ist.

Digitized by Google

D. $(H_3C)_3Sb(CH_3)_2$. Buckton. l. c.

Sp. 96 — 100°. Bildet sich bei Einwirkung von Zinkmethyl auf Stibmethyljodid als unzersetzt flüchtiger Körper.

Betrachtungen über die Antimonderivate.

Wo sich beim Stickstoff, Phosphor und Arsen die Wirkung der supplementären Valenzen allmälig stärker ausprägte, hat sie beim Antimon ihr Maximum erreicht. Bei ersterer Körperreihe war kein einziges Derivat, dessen Existenz von dieser pentavalenten Natur bedingt wurde, unzersetzt flüchtig; hier machen mehrere in dieser Hinsicht eine Ausnahme. Es sei noch bemerkt, wovon es herrührt, dass bis vor einiger Zeit die Existenz in Dampfform als die Bedingung für eigentliche chemische Verbindung betrachtet wurde, und dadurch eine scharfe Grenze zwischen Molekular- und Atomverbindungen gezogen schien. Wenn ein Derivat durch die Wirkung von schwachen Affinitäten bedingt ist und somit in Dissociation verkehrt, muss diese theilweise Zersetzung, mag sie nun in Flüssigkeit oder fester Form gering sein, beim Uebergang in Dampf ganz scharf auf einmal hervortreten. Wie sich beim Methylalkohol Wasser gegenüber ergab, ist die Dissociation durch eine Gleichung: $c_1 y = c_2 \frac{(1 - y)(p - ny)}{V}$ bedingt, somit muss bei Zunahme vom Gesammtraum (V) die gebundene Menge (y) kleiner werden, und ersteres findet gerade bei Dampfbildung in hohem Grade statt; die Ueberführung in Dampf ist daher ein ausgezeichnetes Mittel, um etwa vorhandene Zersetzung klar nachzuweisen, nicht aber um eine Bindung specieller Art (Molekularbindung etwa) zu erforschen.

Das Studium der Antimonderivate hat sich auf die schon stark mit Methyl gesättigte Reihe beschränkt, und dies kennzeichnet den eigenthümlichen Charakter dieses Elementes, genannte Gruppe fest zurückzuhalten; nur in einem Falle war Loslösung von Methyl beobachtet, Chlor selbst ist aber beim Trimethylstibinchlorid unfähig, diese Gruppe wegzunehmen. Dasselbe spricht sich

Digitized by Google

scharf aus in der Existenz des Pentamethylderivats und dessen unzersetzter Flüchtigkeit.

Hiermit ist diejenige Körpergruppe erledigt, welche als Methylderivate betrachtet wurde, worin das direct an Kohlenstoff gebundene Element sich im Allgemeinen als dreiatomiges verhält.

D. Vierte Gruppe: $H_3C.R$. In R ist das direct am Kohlenstoff gebundene Element im Allgemeinen vierwerthig, somit wird $H_3C.Si(\overset{\prime\prime\prime}{X})$ das Gesammtsymbol.

In erster Linie stellen sich die Bleiderivate: $H_3C.Pb(\overset{\prime\prime\prime}{X})$.

A. $H_3C.Pb\begin{matrix}(CH_3)_2\\ J\end{matrix}$. Cahours. A. P. (3) LXII. 257.

Unzersetzt flüchtiger krystallinischer Körper, der von Jod in Jodblei umgewandelt wird:

$$(H_3C)_3PbJ + (J_2)_2 = (H_3CJ)_3 + PbJ_2,$$

gleichfalls ist die Brom- und Chlorverbindung bekannt, welche letztere von Chlorwasserstoff zersetzt wird wie das Jodid von Jod:

$$(H_3C)_3PbCl + (ClH)_2 = (H_3C.H)_2 + PbCl_2 + H_3CCl$$

(Cahours. l. c.).

$(H_3C)_3Pb.OH$. Cahours. l. c.

Aus dem Jodid durch Alkalien erhalten, verhält es sich als mit Wasserdampf flüchtige Base, die mit Wasserstoffsäuren obige Halogenderivate, mit anderen Säuren Salze giebt.

B. $(H_3C)_4Pb$. Cahours. l. c.

D. 9,52—9,66 (Rechnung 9,25) (Butlerow. S. C. V. 582). Sp. 110° (Butlerow; nach Cahours 160°). S. 2,034. A. 0,004137 (Butlerow). Bildet sich aus Bleinatrium und Jodmethyl oder Chlorblei und Zinkmethyl. Von Chlor und Jod, Bromwasserstoff und Salzsäure wird es in obige Halogenderivate über-

Digitized by Google

geführt. Nach Cahours wäre auch Sauerstoff fähig, Methylgruppen zu entführen, was jedoch von Butlerow nicht bestätigt wurde.

In zweiter Linie stellen sich die Zinnderivate: $H_3C.Sn^{III}(X)$.

A. $(H_3C)_2Sn = Sn(CH_3)_2$. Cahours. A. P. (3) LVIII. 5. Bildet sich aus Jodmethyl und Zinnnatrium.

$(H_3C)_2SnJ_2$. Cahours. l. c.

Sp. 228°. Sm. 30°. S. 2,872 bei 22°. Bildet sich aus Zinn und Jodmethyl (Cahours, Riche. C. r. XXXVI. 1001. Frankland. P. T. 1852. 417).

$(H_3C)_2SnBr_2$ bildet sich aus obigem Körper durch Bromwasserstoff. S. g. 208—210 (Cahours. l. c.).

$(H_3C)_2SnCl_2$. Cahours. l. c.

D. 7,731 (Rechnung 7,572). Sp. 188—190°. Bildet sich aus dem Jodderivate durch Salzsäure.

$(H_3C)_2SnO$. Cahours. l. c.

Entsteht aus obigem Jodid vermittelst Ammoniak; verhält sich als Base dieser Halogenderivate, wird somit von Chlor- und Bromwasserstoff (auch Phosphorchlorid) darin umgewandelt und giebt mit anderen Säuren Salze.

B. $(H_3C)_3SnJ$. (Cahours. l. c.)

D. 10,325 (Rechnung 10,017). Sp. 188 — 190°. S. 2,155 bei 18° (Frankland. l. c.).

Bildet sich aus Zinn und Jodmethyl; auch die entsprechende Brom- und Chlorverbindung wurde dargestellt.

$(H_3C)_3SnOH$. (Cahours. l. c.)

Bildet sich aus der Jodverbindung und Kali; merkwürdig ist die Bildung vermittelst desselben Agens und des beschriebenen Oxyds $(H_3C)_2SnO$; hier findet, wahrscheinlich wie in der Kakodylreihe, eine Umwandlung von Methylgruppen unter vorübergehender Methanbildung statt:

$$1)\ (H_3C)_2SnO + 2KOH = (H_4C)_2 + SnO_3K_2$$

$$2)\ (H_3C)_2SnO + CH_4 = (H_3C)_2Sn\begin{matrix}CH_3\\OH\end{matrix}.$$

Digitized by Google

C. $(H_3C)_4Sn$. Cahours. l. c.

Sp. 140—145°. Bildet sich vermittelst Zinnnatrium und Jodmethyl, ebenfalls aus den angeführten Jodverbindungen $(H_3C)_2SnJ_2$ und $(H_3C)_3SnJ$ vermittelst Zinkmethyl (Cahours. A. C. LXII. 273). Jod entnimmt es Methyl unter Rückbildung von $(H_3C)_3SnJ$.

In dritter Linie stellen sich die Siliciumderivate: $(H_3C)Si(\overset{\prime\prime\prime}{X})$.

A. Silicoessigsäure $\left(H_3C.Si\begin{matrix}O\\OH\end{matrix}\right)$. Ladenburg. B. B. VI. 1029.

Löst sich in Alkalien, verhält sich somit als Säure.

B. Siliciummethyl $((H_3C)_4Si)$. Friedel Crafts. A. P. (4) XIX. 334.

D. 3,058 (Rechnung 3,045) Sp. 30—31°. Bildet sich aus Chlorsilicium und Zink- oder Quecksilbermethyl.

Hiermit schliesst die erste Gruppe, die Derivate: $H_3C.R$, die Methylkörper. Das Verhalten des Methyls, somit dasjenige eines Kohlenstoffatoms, dessen drei Valenzen von Wasserstoff gesättigt sind, ist ein ausgeprägt positives, ein ganz wasserstoffähnliches; man hat nur die Betrachtungen von jeder Körpergruppe zusammenzufassen, um hiervon gänzlich überzeugt zu sein. Mit den negativen Elementen Chlor, Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff u. s. w. entstanden Körper, in denen fast die Bildung mit Kohlenstoff nicht loszureissen war, allmälig verschwand dies beim Arsen u. s. w., bis beim positiven Zink jede Gelegenheit zur Zersetzung erfasst wurde. Kurz möchte ich als Gesammtresultat aufstellen: Der Kohlenstoff hat im Methyl den Charakter des Wasserstoffs, woran er gebunden ist.

Digitized by Google

III. Methylenderivate, $\overset{''}{R}.CH_2$.

Im ursprünglichen Methan sind zwei Wasserstoffatome ersetzt; man kann diese Reihe somit die der Methylenderivate nennen. Die gewählte Eintheilung gründet sich wieder ganz auf die Natur der gebundenen Gruppen $\overset{''}{R}$, und zwar in folgender Weise:

Die Eintheilung der Methylderivate führte zur Unterscheidung von vier Reihen, A, B, C, D, je nachdem das direct dem Kohlenstoff angelegte Element ein-, zwei-, drei- oder vierwerthig war. Hier sind von fremden Elementen zwei Valenzen gesättigt, erhält man somit zehn Reihen:

1. Beide Valenzen sind an einwerthige Elemente gebunden: $H_2C\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}$.
2. Sie sind je eine an ein- und zweiwerthige Elemente gebunden: $H_2C\begin{matrix}O(\overset{'}{X})\\Cl\end{matrix}$.
3. Beide haben sich zweiatomigen Elementen angelegt: $H_2C\begin{matrix}O(\overset{'}{X})\\O(\overset{'}{X})\end{matrix}$.
4. Sie sind je eine an ein- und dreiwerthige gebunden: $H_2C\begin{matrix}N(\overset{''}{X})\\Cl\end{matrix}$,
5. an zwei- und dreiwerthige Elemente gebunden: $H_2C\begin{matrix}N(\overset{''}{X})\\O(\overset{'}{X})\end{matrix}$.
6. Beide haben sich dreiwerthigen Elementen angelegt: $H_2C\begin{matrix}N(\overset{''}{X})\\N(\overset{''}{X})\end{matrix}$ u. s. w. (Die anderen werden nicht angeführt, weil die Repräsentanten davon in dieser Reihe fehlen.)

In dieser Weise ist das Einfachere dem Zusammengesetzten wieder möglichst vorangestellt. Wo in der ersten Abtheilung die Rolle der Methylgruppe, die Rolle des Kohlenstoffes, den meist verschiedenen Elementen gegenüber hervortrat, handelt es sich hier um diejenige der einfach substituirten Methylgruppe

Digitized by Google

$H_2(X)C$, somit um die Folge der den Wasserstoff ersetzenden Gruppe (X) auf die Natur des Kohlenstoffs; das ist zunächst die Wichtigkeit dieser Körperreihe. Sodann aber öffnet sich hier ein zweiter Gesichtspunkt: wo früher nur die substituirenden Gruppen ($\overset{'}{R}$) zur Kenntniss gebracht wurden, handelt es sich in dieser Abtheilung auch um die gegenseitige Wirkung dieser Gruppen auf einander, da ja jetzt deren zwei sich dem Kohlenstoff angelegt haben.

Als Einleitung sei hier kurz der Körper erwähnt, der dieser Reihe $H_2C(\overset{''}{R})$ angehört und zwar den bestimmten Fall $(\overset{''}{R}) = 0$ darbietet, das Methylen also an und für sich. Als noch der Valenzlehre nicht diejenige Wichtigkeit beigelegt wurde, die sie nachher erhielt, war Methylen das natürlich erste Glied einer Kohlenwasserstoffreihe, die schon alt bekannte Körper zählte; sehr verschiedene Versuche wurden angestellt, durch Erhaltung des Methylens dieselbe zu vervollständigen. Als jedoch die Theorie der constanten Valenz in den Vordergrund trat, schienen derartige Versuche zwecklos und überflüssig; wo aber jetzt wieder gerade diese Lehre in obiger Form etwas zurückgetreten ist, sich allmälig in diejenige der Atomverkettung umwandelt und dadurch die Wechselvalenz ihre feste Begründung und Ursache zu finden scheint, ist es lohnend, die Ergebnisse derartiger Versuche zusammenzustellen, und wird der bestimmte Nachweis der Nichtexistenzfähigkeit vom Methylen dem Kohlenoxyd gegenüber eine wichtige Thatsache. Deshalb sind die Versuche, diesen Körper darzustellen, etwas eingehend angeführt.

1. Eine erste Reihe von Versuchen wählte sich Körper der Gesammtformel: $H_2C\begin{matrix}H\\(\overset{'}{X})\end{matrix}$, somit Methylderivate und benutzte die Affinität von der Gruppe ($\overset{'}{X}$) zum Wasserstoff, um, unterstützt von anderen Agentien, dieselbe als $(\overset{'}{X})H$ austreten zu lassen und H_2C, also Methylen, zu erhalten:

$$H_3C(\overset{'}{X}) = H_2C + (\overset{'}{X}).H;$$

dazu Folgendes:

Digitized by Google

a. Dumas und Péligot (A. P. (3) LVIII. 28) versuchten das Chlormethyl durch Hitze zu zersetzen:

$$H_3CCl = H_2C + HCl.$$

Sie meinten dabei wirklich Methylen erhalten zu haben, untersuchten es jedoch nicht eingehend, da die Existenz eines derartigen Körpers damals nichts Auffälliges hatte. Nachher wurden diese Versuche, jedoch ohne das nämliche Resultat, von Berthelot wiederholt (A. P. (3) XLIV. 348), ebenfalls von Perrot (A. P. (3) XLIX. 94).

b. Derartige Versuche wurden sodann mit Methylalkohol ausgeführt in dem durch folgende Formel gegebenen Sinne:

$$H_3COH = H_2C + HOH.$$

Regnault versuchte diese Wirkung durch Schwefelsäure hervorzurufen, jedoch ohne Erfolg (A. P. (2) LXXI. 396). Berthelot erhielt ebenfalls ein negatives Resultat beim Erhitzen von Methylsulfonsaurem Kali mit Kali; der sich bildende Methylalkohol könnte unter diesen Umständen Wasser verloren haben (A. P. (4) XIX. 431):

$$H_3C.SO_3K + KOH = H_3C.OH + K_2SO_3$$

Hofmann versuchte dasselbe durch Erhitzen von Tetramethylammoniumhydroxyd, ebenfalls ohne Erfolg (A. P. (3) XXXIII. 147):

$$(H_3C)_4N.OH = (H_3C)_3N + H_3C.OH$$

2. In zweiter Linie versuchte man Körpern der Gesammtformel: $H_2C\overset{x}{\underset{y}{}}$, somit Methylenderivaten, die Gruppen x und y zu entziehen. So versuchte Butlerow vermittelst Kupfer dem Jodmethyl die Halogene zu entnehmen, gleichfalls ohne Methylen zu erhalten (C. r. LIII. 247).

Sämmtliche Reactionen, wenn dazu fähig, wählen sich einen anderen Vorgang oder wo die Methylenbildung nicht umgangen werden kann, bildet sich statt desselben Aethylen, und dies gerade ist die sicherste Stütze seiner Nichtexistenzfähigkeit. Vielleicht ist dies auch der Grund der Aethylenbildung in ein Paar Fällen, die sich sonst schwierig deuten lassen, und zwar beim Erhitzen von Chloroform (Berthelot. A. P. (3) LI. 48) oder

Digitized by Google

Bromoform (Hermann. A. C. XCV. 211) in alkoholischer Kalilauge; es mag hierbei zuerst Reduction zu Chlor- und Brommethyl, dann sofort Entziehung von Chlor- und Bromwasserstoff stattgefunden haben.

---

1. Erste Gruppe $H_2C(\overset{''}{R})$. $\overset{''}{R}$ sind zwei einatomige Elemente, somit: $H_2C\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}$.

A. Chlormethylen (H_2CCl_2). Regnault. A. P. (2) LXXI. 377.

D. 2,979 (Rechnung 2,941) Sp. 40—41° (Butlerow. A. C. CXI. 251). S. 1,3604. A. 0,00137 (Perkins. Chem. News. XVIII. 106; Chem. Soc. J. (2) VII. 260). Bildet sich bei Einwirkung von Chlor auf Chlormethyl, wird von Wasserstoff in stat. nasc. in Methan umgewandelt (Perkins. l. c.).

B. Brommethylen (H_2CBr_2). Butlerow. A. C. CXI. 251. Nicht näher untersuchte Flüssigkeit.

C. Jodmethylen (H_2CJ_2). Bruning. A. C. CIV. 187.

D. 9,55 (Rechnung 9,3728). Sp. 181° (Butlerow. C. r. XLVI. 595). Sm. 5°. S. 3,342 bei 8°. A. 0,0008753 (Butlerow. A. C. CXI. 251).

Reduction mit Natriumamalgam führt es in Methan um (Butlerow. C. r. LIII. 247). Mit Chlor wird es in Chlormethylen umgewandelt (Butlerow. A. C. CXI. 251); Perkins zeigte, dass der so erhaltene Körper mit demjenigen aus Chlormethyl identisch ist. (Chem. Soc. J. (2). VII. 260.) Brom führt es in Brommethylen über (Butlerow. l. c.). Es zersetzt sich am Sonnenlichte unter Ausscheidung von Jod.

---

2. Zweite Gruppe $H_2C(\overset{''}{R})$, worin der Kohlenstoff theilweise an zwei-, theilweise an einatomige Elemente gebunden ist: $H_2C\begin{matrix}O(\overset{''}{X})\\Cl\end{matrix}$.

Digitized by Google

A. Chlormethyläther $\left(H_2C\begin{matrix}O\,CH_3\\Cl\end{matrix}\right)$. Friedel. S. C. XXIV. 161.

Sp. 59°,7 bei 0,789 Mr. (Friedel. C. r. LXXXIV. 247). Bildet sich aus Chlor und Methyläther.

Bichlormethyläther $\left(H_2C\begin{matrix}O\,CH_2\,Cl\\Cl\end{matrix}\right)$. Regnault. A. P. (2) LXXI. 396.

D. 3,77—4,047 (Rechnung 3,979). Sp. 105°. S. 1,318 bei 20°. Bildet sich gleichfalls aus Chlor und Methyläther.

Wichtig ist es, für die oben angeführte Kenntniss der Gruppeneinwirkung hier anzuführen, dass alle Versuche, um den einfachen Körper $H_2C\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}$ oder etwa das analoge Bromderivat zu erhalten, misslungen sind. Der einfach dazu führende Weg, Einwirkung dieser Halogene auf Methylalkohol (Bouis. A. P. (3) XXI. 111, Cloez. C. r. LIII. 1120, Städeler. A. C. CXI. 303, Riche. A. C. CXII. 323), ergab andere Körper.

Hieraus lässt sich schliessen, dass ein derartiges Product zusammenfallen würde nach der Geichung: $H_2C\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix} = H_2CO + HCl$. Dieses Zusammenfallen wird bedingt durch die Affinität des Chlors zum Wasserstoff; wichtig wäre es in dieser Hinsicht, zu versuchen, ob möglicherweise das Jodderivat existenzfähig sei, wofür dieser Grund des Zersetzens nicht mehr da ist. Merkwürdig ist es obendrein, dass, wenn der Wasserstoff in der Hydroxylgruppe durch Methyl und gechlortes Methyl ersetzt ist, existenzfähige Körper entstehen.

B. $H_2C\begin{matrix}S\,H\\Br\end{matrix}$. Cahours. C. r. XXII. 362.

Dieser Körper wurde bei Einwirkung von Brom auf Methylmercaptan erhalten; da er aber nicht eingehend untersucht wurde, lässt sich die Constitution schwierig mit Bestimmtheit deuten. Der Uebereinstimmung des Schwefels mit Sauerstoff gemäss liess sich hier vielleicht die Nichtexistenzfähigkeit eines

Digitized by Google

derartigen Körpers erwarten. Es könnte ihm somit die Constitution H_3CSBr zukommen und wäre dann Regnault's Product aus Chlor und Methyldisulfid (H_3CSSCH_3) vielleicht an die Seite zu stellen (A. P. (2). LXXI. 396).

$H_2C\overset{SCH_2Cl}{Cl}$. Riche. C. r. XXXIX. 910.

Flüssigkeit, die sich aus Schwefelmethyl vermittelst Chlor bildet.

Chlormethylsulfonsäure $H_2C\overset{SOOOH}{Cl}$. Kolbe. A. C. LIV. 168.

Starke, stabile einbasische Säure, die sich durch Wasserstoff in stat. nasc. in Methylsulfonsäure überführen lässt.

Die Stabilität dieser Säure ist für die Kenntniss der Gruppeneinwirkung von Bedeutung. Man könnte ja, obigen Bemerkungen gemäss, ein Zerfallen erwarten, wie es durch die Formel: $H_2C.\overset{SOOOH}{Cl} = H_2C\overset{SO}{OO} + ClH$ ausgedrückt wird. Diese Zersetzung, etwa bedingt durch die Affinität des Chlors zum Wasserstoff, liesse sich vielleicht noch eher bei Salzen, wie $H_2C\overset{SOOOK}{Cl}$ erwarten, wo es sich um die Affinität von Chlor zum Kalium handelt. Die Salze zersetzen sich jedoch ebensowenig, nur in höherer Temperatur tritt eine derartige Zersetzung ein, die aber sofort tiefer geht, nicht etwa beim Körper $H_2C\overset{SO}{OO}$ aufhört:

$$H_2C.\overset{SOOOK}{Cl} = ClK + H_2C\overset{SO}{OO} = ClK + H_2O + C + SO_2$$

(Kolbe. l. c.).

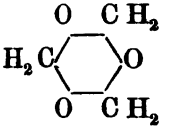
---

3. Dritte Gruppe $H_2C(\overset{''}{R})$, worin beide Kohlenstoffvalenzen von zweiatomigen Elementen gesättigt sind, somit $H_2C\overset{O(\overset{'}{X})}{O(\overset{'}{X})}$ oder H_2CO.

Digitized by Google

A. Trioxymethylen. $(H_2CO)_3$. Butlerow. A. C. CXI. 242. D. 1,016—1,063 (Rechnung $3 \times 1,038$). Hofmann B. B. II. 152.

Da der Körper fest ist und einen Siede- und Schmelzpunkt von 157° hat, ist er zweifelsohne in diesem Zustande nicht, was er in Dampf ist: H_2CO, sondern ein Polimerisations-Product davon: $(H_2CO)_n$, das bei Dampfbildung in Moleküle von obiger Zusammensetzung gespalten wird. Ganz dieser Annahme gemäss fand Hofmann, dass die Condensation eine verhältnissmässig grosse Zeitdauer erfordert (etwa 48 Stunden); man hätte hier somit eine schöne Gelegenheit, um den Reactionsvorgang in Function der Zeit zu studiren. Nachher wird angegeben werden, weshalb für die Zahl der gebundenen Moleküle drei angenommen wird; hier sei nur erwähnt, dass beistehendes Symbol dann die einfachste Vorstellung der Constitution wird.



Es bildet sich bei Oxydation von Methylalkohol:

$$H_3C.OH + O = H_2O + H_2CO$$

(Hofmann. Monatsbericht der Berl. Akad. 1869. 665; Volhardt. C. P. CLXXVI. 128; Calvert. C. r. LXIV. 1247); bei Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf Jodmethylen:

$$H_2CJ_2 + (AgOH)_2 = H_2CO + (AgJ)_2 + H_2O$$

(Butlerow. A. C. CXI. 242);

bei Einwirkung von Wasser auf Chlormethyläther:

$$H_2C\begin{matrix}Cl\\OCH_3\end{matrix} + H_2O = H_2CO + H_3C.OH + HCl$$

(Friedel. C. r. LXXXIV. 247).

Schliesslich bei Einwirkung von Wasser auf Bichlormethyläther:

$$H_2C\begin{matrix}Cl\\OCH_2Cl\end{matrix} + H_2CO = 2H_2O + 2HCl$$

(Butlerow. S. C. (2) V. 33).

Von Jodphosphor wird es in Jodmethylen umgebildet, d. h. der Sauerstoff wird von Jod zersetzt und das dreifache Molekül fällt auseinander, wohl ein Beweis für die Annahme, welcher oben-

Digitized by Google

gewählte Constitutionsformel zu Grunde liegt, dass namentlich der Sauerstoff die Bindung der Methylgruppen vermittelt (Butlerow. l. c.). Von Wasserstoff in stat. nasc. wird es schliesslich wieder in Methylalkohol übergeführt (Lieben, Rossi B. B. IV. 416; Linnemann. A. C. CLVII. 119).

Methylal $\left(H_2C\begin{matrix}OCH_3\\OCH_3\end{matrix}\right)$. Kaue. A. C. XIX. 175.

D. 2,625 (Rechnung 2,641) (Malaguti. A. P. (2) LXX. 390) Sp. 42° bei 0,7615 Mr. S. 0,8551. Es bildet sich bei Oxydation von Methylalkohol, wahrscheinlich in zwei Vorgängen:

1) $H_3C.OH + O = H_2CO + H_2O$
2) $H_2CO + 2(HOCH_3) = H_2C(OCH_3)_2 + H_2O$

so erhielt Gregory es daraus vermittelst Braunstein und Schwefelsäure (siehe auch Malaguti. l. c., Dumas, Péligot. l. c.), Renard vermittelst Elektrolyse (C. r. LXXX. 236). Es sei hier noch angeführt, dass die Körper C_2H_3ClO und C_2HCl_3O (Parachloralid), somit C_2HBr_3O (Parabromalid), welche Riche (A. C. CXII. 323) und andere (Bouis, Cloëz, Städeler. l. c.) bei Einwirkung von Chlor und Brom auf Methylalkohol erhielten, vielleicht substituirte Methylale sind, etwa $C_3H_6Cl_2O_2$, $C_3H_2Cl_6O_2$ u. s. w.; die Einwirkung dieser Halogenen wäre demnach zunächst, wie schon vermuthet, folgender Art:

$$H_3C.OH + Cl_2 = HCl + H_2C\begin{matrix}Cl\\OH\end{matrix} = 2HCl + H_2CO,$$

falls hier keine Substitutionsproducte vom Aceton vorliegen.

$H_2C\begin{matrix}OSO_3H\\OSO_3H\end{matrix}$. Henry. B. B. VI. 741.

Nicht eingehend untersuchte Flüssigkeit, die sich mit Wasser in Trioxymethylen umbildet.

Wichtig ist es hier, einige Reactionen näher zu betrachten, zunächst um die Gruppeneinwirkungen kennen zu lernen. Das einfachste Glied dieser Körperreihe: $H_2C\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$ (Methylenalkohol) besteht nicht und wurde nicht erhalten, wiewohl mehrere Versuche dazu angestellt wurden. Wie sich ja aus Methan (CH_4)

Digitized by Google

durch Oxydation Methylalkohol ($H_3C.OH$) bildet, konnte man bei Oxydation des letzteren den Körper $H_2C(OH)_2$ erwarten, jedoch entsteht nur H_2CO. Wo im Allgemeinen feuchtes Silberoxyd Halogene in Hydroxyl umwandelt und man somit bei Einwirkung davon auf H_2CJ_2 nur $H_2C\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$ erwarten würde, bildet sich H_2CO; wo sich $H_3C.OSO_3H$ mit Wasser zu H_3COH umsetzt, erfolgt bei Einwirkung auf $H_2C\begin{matrix}OSO_3H\\OSO_3H\end{matrix}$ nicht Bildung von $H_2C\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$, sondern nur von H_2CO. Kurz, Butlerow stellte zahlreiche Versuche an, den Methylenalkohol zu erhalten, (A. C. CXI. 242), stiess jedoch immer auf sein Anhydrid Methylenoxyd. Man ist also genöthigt, anzunehmen, dass hier an demselben Kohlenstoffatom zwei Hydroxylgruppen nicht nebeneinander bestehen können, sondern auf einander unter Wasserbildung einwirken:

$$H_2C\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} = H_2CO + H_2O.$$

Auch die Versuche, um einen Körper $H_2C\begin{matrix}OH\\OCH_3\end{matrix}$ oder $H_2C\begin{matrix}OH\\OCH_2Cl\end{matrix}$, somit einen Methylalkohol zu erhalten, worin einer der Hydroxylwasserstoffe ersetzt ist, scheiterten; weder Butlerow noch Friedel erhielten es bei Einwirkung von Wasser auf ein- und zweifach gechlorten Methyläther, wo es sich doch einfach nach folgender Gleichung bilden konnte:

$$H_2C\begin{matrix}Cl\\OCH_3\end{matrix} + H_2O = H_2C\begin{matrix}OH\\OCH_3\end{matrix} + HCl$$

$$\text{und } H_2C\begin{matrix}Cl\\OCH_2Cl\end{matrix} + H_2O = H_2C\begin{matrix}OH\\OCH_2Cl\end{matrix} + HCl,$$

sofort schreitet die Zersetzung weiter:

$$H_2C\begin{matrix}OH\\OCH_3\end{matrix} = H_2CO + HOCH_3$$

$$\text{und } H_2C\begin{matrix}OH\\OCH_2Cl\end{matrix} = H_2CO + H_2C\begin{matrix}Cl\\OH\end{matrix} = H_2CO + H_2CO + HCl$$

(letzteres also ein neues Beispiel von Einwirkung des Hydroxyls

Digitized by Google

auf Chlor). Als zweite Folge liess sich somit aufstellen, dass hier zwei Hydroxylgruppen, bei deren einer der Wasserstoff von anderen Gruppen verdrängt ist, auch neben einander an demselben Kohlenstoffatom gegenseitig einwirken nach der Formel: $H_2O\overset{OH}{\underset{OX}{}} = H_2CO + XOH$. Nur wenn beide Wasserstoffatome der Hydroxylgruppen ersetzt sind $\left(\text{Körper } H_2C\overset{OX}{\underset{OY}{}}\right)$, entstehen existenzfähige Verbindungen, wie durch $H_2C\overset{OCH_3}{\underset{OCH_3}{}}$ und $H_2C\overset{OSO_3H}{\underset{OSO_3H}{}}$ dargethan wird.

Das Gesammtverhalten liesse sich somit dahin bezeichnen, dass der Wasserstoff des Hydroxyls eine gewisse Neigung hat, sich mit einer am nämlichen Kohlenstoffatome gebundenen Hydroxyl-, oder allgemein $O\overset{'}{X}$-gruppe in Form von $HO\overset{'}{X}$ loszureissen. Wird jedoch der leichte Wasserstoff von schwereren Gruppen ersetzt, so geht diese Neigung verloren, als wäre die Beweglichkeit des Wasserstoffs die Ursache vom ganzen Vorgang. Hierauf lässt sich auch die früher erwähnte Zersetzung $H_2C\overset{OH}{\underset{Cl}{}} = H_2CO + HCl$ zurückführen, auch sie bleibt in den Körpern $H_2C\overset{OX}{\underset{Cl}{}}$ aus.

In zweiter Linie sei noch auf die eigenthümliche Affinitätsänderung hingewiesen, die der Kohlenstoff schon jetzt durch Bindung an verschiedenen Gruppen erfahren hat. Die Umwandlung von den gechlorten Methyläthern durch Wasser lässt sich zweiartig deuten:

$$(1)\quad \overset{H_2CO}{\underset{H_2}{}}CCl + H_2O = \overset{H_2CO}{\underset{H_2}{}}COH + HCl \quad (a)$$

$$\overset{H_2CO}{\underset{H_2}{}}COH = H_2CO + H_2COH \quad (b)$$

$$\overset{H_2ClCO}{\underset{H_2}{}}CCl + H_2O = \overset{H_2ClCO}{\underset{H_2}{}}CCl + HCl \quad (a)$$

$$\overset{H_2ClCO}{\underset{H_2}{}}COH = 2H_2CO + HCl \quad (b)$$

Digitized by Google

$$(2)\ \begin{matrix}Cl\\H_2\end{matrix}COCH_3 + H_2O = \begin{matrix}Cl\\H_2\end{matrix}COH + H_3COH \quad (a)$$

$$\begin{matrix}Cl\\H_2\end{matrix}COH = H_2CO + HCl \quad (b)$$

$$\begin{matrix}Cl\\H_2\end{matrix}COCH_2Cl + H_2O = \begin{matrix}Cl\\H_2\end{matrix}COH + HOCH_2Cl \quad (a)$$

$$2H_2C\begin{matrix}Cl\\OH\end{matrix} = 2H_2CO + 2HCl \quad (b).$$

Wenn man jetzt betrachtet, dass (1) und (2) a die Zersetzung von Chlormethyl, (1) und (2) b diejenige von Methyloxyd durch Wasser vergleichbar sind:

$$\begin{cases}\begin{matrix}(H_3CO)\\H_2\end{matrix}CCl + H_2O = \begin{matrix}(H_3CO)\\H_2\end{matrix}COH + HCl\\ H_3CCl + H_2O = H_3COH + HCl\end{cases}$$

$$\begin{cases}\begin{matrix}Cl\\H_2\end{matrix}COCH_3 + H_2O = \begin{matrix}Cl\\H_2\end{matrix}COH + H_3COH\\ H_3COCH_3 + H_2O = H_3COH + H_3COH\end{cases}$$

dann ist Folgendes klar: die Zersetzung von Chlormethyl und Methyloxyd durch Wasser, welche nicht oder nur äusserst schwierig stattfindet, geht leicht vor sich, wenn ein Wasserstoffatom der Methylgruppe durch H_3CO oder Cl ersetzt ist: die Natur der Kohlenstoffaffinität hat eine Aenderung erfahren. Derartige Thatsachen, wovon das Studium für die Kenntniss der Kohlenstoffchemie von so hoher Wichtigkeit ist, werde ich schliesslich zusammenfassen, um die darin herrschende Gesetzmässigkeit in den Vordergrund zu stellen.

B. Methylensulfat $H_2C\begin{matrix}OSOO\\SOOO\end{matrix}$. Schwarz. B. B. III. 691.

Krystallinischer, nicht genau untersuchter Körper, der sich aus Methylalkohol und Schwefelsäureanhydrid bildet:

$$H_3C.OH + (SO_3)_2 = H_2C\begin{matrix}OSOO\\SOOO\end{matrix} + H_2O$$

Digitized by Google

Oxymethansulfonsäure $\left(H_2C\begin{matrix}OH\\SOOOH\end{matrix}\right)$. Müller. B. B. VI. 1031.

Bildet sich aus Methylalkohol vermittelst Schwefelsäureanhydrid:

$$H_3COH + SO_3 = H_2C\begin{matrix}OH\\SO_3H\end{matrix};$$

jedenfalls war es die Säure, welche Schwarz beim Zusammenbringen seines Methylensulfats mit Wasser erhielt:

$$H_2C\begin{matrix}SOOO\\|\\OSOO\end{matrix} + 2H_2O = H_2C\begin{matrix}SO_3H\\OSO_3H\end{matrix} + H_2O$$

$$= H_2C\begin{matrix}SO_3H\\OH\end{matrix} + SO_4H_2$$

Einbasische Säure, wovon einige Salze beschrieben wurden (Müller. l. c.).

Hier sei noch der Körper angeführt, den Jazukowitsch (Z. f. Ch. (2) VII. 235) aus Chlormethylsulfonsäure und Kali erhielt; seine Formel $H_2CSO_2O_2K_2$ lenkt die Gedanken sofort auf Existenz von etwa: $H_2C\begin{matrix}OK\\SO_3K\end{matrix}$; die leichte Zersetzbarkeit der zu Grunde liegenden Säure steht hiermit jedoch in Widerspruch.

C. Methylensulfid $(H_2CS)_3$. Husemann. A. C. CXXVI. 293. D. 4,982—5,063 (Rechnung 4,7748) Hofmann. B. B. III. 586. Sm. 216° (Husemann), bereits bei niederer Temperatur flüchtig. Bildet sich aus Jodmethylen und Schwefelnatrium (Husemann):

$$H_2CJ_2 + SNa_2 = 2NaJ + H_2CS.$$

Ganz eigenthümlich ist der doppelte Umtausch von Jodmethylen und Schwefelmethyl:

$$H_2CJ_2 + S(CH_3)_2 = H_2CS + 2JCH_3$$

(Cahours. C. r. LXXX. 1317; LXXXI. 1163).

Entsteht ebenfalls aus Methylenoxyd und Schwefelwasserstoff (Hofmann. Monatsber. der Berl. Akad. 1869. 665):

$$H_2CO + H_2S = H_2CS + H_2O;$$

wasserentziehende Mittel, Salzsäure, erleichtern die Reaction.

Digitized by Google

Durch Reduction mit Wasserstoff in st. n. verwandelt es sich in Methan (Hofmann. B. B. I. 179); vermittelst Silbersulfat, -borat oder -oxyd in Methylenoxyd.

Gerade diese doppelte Beziehung zu letzterem Körper war für dessen Constitutionsermittelung, die wegen Zerfall des Oxyds in Dampfform erschwert wurde, bestimmend.

Molekularverbindungen von Methylensulfid.

$(H_2CS)_3 AgNO_3$ (Hofmann. B. B. II. 157; Girard. l. c. $(+ H_2O)$).

$(H_2CS)_3 (AgNO_3)_2 + {}^3/_4 H_2O$ (Girard. l. c.).

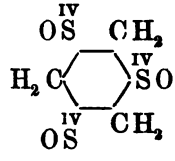
$2(H_2CS)_3 PtCl_4$ (Girard, Hofmann. l. c.),

$2(H_2CS)_3 PtCl_2$ (Hofmann. l. c.).

$(H_2CS)_3 HgCl_2$ (Girard. l. c.), auch Goldchlorid giebt derartiges.

Merkwürdig ist, dass schon, bevor die Dampfdichtebestimmung ausgeführt, die Existenz dieser Verbindungen Hofmann zur Annahme der trimolekularen Constitution führte.

Das Auftreten dieser Molekularverbindungen zeigt, wie immer, die Wirkung neuer Valenzen, die hier zweifelsohne vom Schwefel herrühren. So giebt der Körper eine Jodverbindung, und vermittelst Salpetersäure ein Oxyd (Girard. l. c.) $(H_2CSO)_3$ ganz analog demjenigen des Schwefelmethyls, deren Constitution somit durch beistehendes Symbol wiedergegeben wird.



Schliesslich sei bemerkt, dass sich in Betreff der Bindung von zwei Gruppen (SH) an demselben Kohlenstoffatom vielleicht das Nämliche wiederholen lässt, was bei den Hydroxylgruppen angeführt wurde. Nur sind hier keine bestimmte Versuche zur Darstellung eines Körpers $H_2C\begin{matrix}SH\\SH\end{matrix}$ angestellt.

Disulfometholsäure $\left(H_2C\begin{matrix}SO_3H\\SO_3H\end{matrix}\right)$ Liebig. A. C. XIII. 27.

Bildet sich aus Jodmethylen und schwefligsaurem Kali:

$$H_2CJ_2 + (K_2SO_3)_2 = H_2C(SO_3K)_2 + 2JK.$$

(Strecker. A. C. CXLVIII. 90.) Krystallinische zweibasische

Digitized by Google

Säure, wovon mehrere Salze untersucht wurden (Buckton, Hofmann. A. C. C. 129; Strecker. l. c.; Theilkuhl. A. C. CXLVII. 134; Rathke. A. C. CLXI. 149).

D. Methylenselenige Säure $\left(H_2C\begin{matrix}SeO_3H\\SeO_3H\end{matrix}\right)$ Proskauer. B. B. VII. 1282.

Nur beiläufig erwähnt.

---

4. Vierte Gruppe $H_2C(\overset{''}{R})$, worin der Kohlenstoff theilweise an ein-, theilweise an dreiatomige Elemente gebunden ist: $H_2C\begin{matrix}N(\overset{''}{X})\\Cl\end{matrix}$.

$H_2C\begin{matrix}\overset{v}{N}(CH_3)_3J\\J\end{matrix}$ Hofmann. C. r. XLIX. 880.

Bildet sich aus Jodmethylen und Trimethylamin, ganz wie Tetramethylammoniumjodid aus Jodmethyl und der nämlichen Base:

$$H_3CJ + (H_3C)_3N = (H_3C)_3N\begin{matrix}CH_3\\J\end{matrix}$$

$$(H_2J)CJ + (H_3C)_3N = (H_3C)_3N\begin{matrix}CH_2J\\J\end{matrix}$$

ist somit als Trimethyljodmethylammoniumjodid aufzufassen. Mit Silberoxyd bildet sich eine Ammoniumbase: $(H_3C)_3N\begin{matrix}CH_2J\\OH\end{matrix}$, wovon einige Salze beschrieben wurden (Hofmann. l. c.).

Chlornitromethan $\left(H_2C\begin{matrix}NO_2\\Cl\end{matrix}\right)$ Preibisch. J. P. (2) VIII. 109.

Sp. 122—123° (Tscherniak. B. B. VIII. 608, nach Preibisch 98°). S. 1,466 bei 15°. Löst sich in 20 Theilen Wasser. Nach Preibisch bildet es sich aus Nitromethan vermittelst Chlorkalk, Tscherniak erhielt dabei jedoch nur andere Producte.

Bromnitromethan $\left(H_2C\begin{matrix}NO_2\\Br\end{matrix}\right)$ Tscherniak. B. B. VII. 919.

Sp. 143—144°. Preibisch erhielt wieder aus Chlorkalk und Nitromethan ein Product, Sp. 103°, vielleicht obigen Körper.

Digitized by Google

Natriumnitromethan $\left(H_2C\begin{matrix}NO_2\\Na\end{matrix}\right)$ Meyer. B. B. V. 517.

Merkwürdigerweise bildet sich dieser Körper vermittelst Natriumhydroxyd aus Nitromethan:

$$H_3C.NO_2 + NaOH = H_2C\begin{matrix}NO_2\\Na\end{matrix} + H_2O$$

Wichtig ist diese Reaction in der Beziehung, dass die bis jetzt betrachteten Metallverbindungen, in welchen sich genanntes Element dem Kohlenstoff angelegt hat, bei stark ausgeprägten Metallen wenigstens (beispielsweise Zink), gerade eine Umwandlung im umgekehrten Sinne erfahren: $H_3C.M + H_2O = H_3C.H + MOH$. Die Natur des Kohlenstoffs im Methyl (H_3C-) hat sich somit durch Ersetzung von einem der Wasserstoffatome durch die Nitrogruppe $\left(\begin{matrix}O_2N\\H_2\end{matrix}C-\right)$ geändert, und sogar lässt sich hier mit Bestimmtheit angeben, welchen Charakter diese Aenderung hat. Wie früher angeführt, ist die Neigung zur Zersetzung der Metallmethylverbindungen auf die wasserstoffähnliche positive Natur der Kohlenstoffaffinität zurückzuführen; hier ist diese Zersetzungsneigung gerade in Bildungsneigung, der positive in negativen Charakter verwandelt; eigenthümlich ist es noch zu erforschen, welche Elemente diese Aenderung veranlasst haben; es ist die Nitrogruppe, eine Vereinigung von Sauerstoff und Stickstoff, somit von negativen Elementen: wo also der Kohlenstoff des Methyls, von positivem Wasserstoff gesättigt, ganz die Natur dieses Elementes erhielt, hat er jetzt bei theilweiser Sättigung mit negativen Elementen auch ihren Charakter übernommen, als theile jedes Element seine Natur demjenigen mit, woran es gebunden ist.

Dass jedoch diese negative Natur bei nur theilweiser Sättigung mit negativen Gruppen nicht so stark ausgeprägt ist, zeigt das Nitromethan darin, dass es sich zwar als Säure, jedoch nur als schwache Säure verhält, dass seine Salze leicht von anderen Säuren zersetzt werden und dass Halogene, wie Brom und

Digitized by Google

Chlor, ihr das Metall entnehmen und sich an dessen Stelle dem Kohlenstoff anlegen:

$$H_2C\begin{matrix}NO_2\\Na\end{matrix} + Cl_2 = H_2C\begin{matrix}NO_2\\Cl\end{matrix} + NaCl$$

(Tscherniak. B. B. VIII. 608).

---

5. Fünfte Gruppe $H_2C(\overset{\prime\prime}{R})$, worin sich der Kohlenstoff theilweise an zwei- und dreiatomigen Elementen angelegt hat: $H_2C\begin{matrix}N(\overset{\prime\prime}{X})\\O(\overset{\prime}{X})\end{matrix}$.

Methazonsäure $\left(H_2C\begin{matrix}NO\ ON\\ \diagdown\ O\ \diagup\end{matrix}CH_2\right)$ Friese. B. B. IX. 394. Lecco. B. B. IX. 705.

Wenig untersuchte Säure, die sich aus Nitromethan vermittelst Natriumhydroxyd bildet, vielleicht nach der Gleichung:

$$2H_3CNO_2 = H_2O + C_2H_4N_2O_3.$$

Quecksilbernitromethan $\left(H_2C\begin{matrix}NO_2\ O_2N\\ \diagdown\ Hg\ \diagup\end{matrix}CH_2\right)$ Rilliet. B. B. V. 1029.

Explosiver Körper aus Natriumnitromethan und Quecksilberchlorid gebildet. Auch einige andere derartige Metallverbindungen wurden dargestellt, jedoch nicht eingehend untersucht.

$H_2C\begin{matrix}OH\\ \diagdown\\ N(CH_3)_3\,OH\end{matrix}$. Hofmann. C. r. XLIX. 880.

Ammoniumbase, aufzufassen als Trimethyloxymethylammoniumhydroxyd: $(H_3C)_3N\begin{matrix}CH_2OH\\OH\end{matrix}$, erhalten aus der entsprechenden Jodverbindung: $(H_3C)_3N\begin{matrix}CH_2J\\OH\end{matrix}$ vermittelst

Digitized by Google

Silberoxyd. Merkwürdig ist in $(H_3C)_3N\begin{matrix}CH_2J\\J\end{matrix}$ das verschiedene Verhalten der beiden Jodatome, deren eine dem Stickstoff, deren andere dem Kohlenstoff anhängt. Vermittelst Silberoxyd wird ersteres zunächst, letzteres später durch Hydroxyl ersetzt. Derselbe Unterschied tritt in diesem Körper hervor, der zwei in ähnlicher Weise verschiedene Hydroxylgruppen enthält; vermittelst Salzsäure wird zuerst das an Stickstoff gebundene, danach das an Kohlenstoff gebundene Hydroxyl von Chlor ersetzt. Hierin liegt eins der schlagendsten Beispiele vom eigenthümlich trägen Charakter der Kohlenstoffbindung; sowohl gebundenes Chlor als Hydroxyl ist in diesem Falle derselben Reaction unter Einwirkung der nämlichen Agentien fähig; nur bleibt die am Kohlenstoff gebundene Gruppe stärker anhaften, die Einwirkungscoëfficienten sind kleiner.

---

6. Sechste Gruppe $H_2C(\overset{''}{R})$, worin beide Kohlenstoffvalenzen von dreiatomigen Elementen gesättigt sind: $H_2C\begin{matrix}N(\overset{''}{X})\\N(\overset{''}{X})\end{matrix}$ oder $H_2CN(\overset{'}{X})$.

Hexamethylenithan $\left((H_2C)_6N_4\right)$. Butlerow. A. C. CXI. 250.

Krystallinische, schon bei 100° flüchtige Verbindung, aus Methylenoxyd und Ammon erhalten: $2\left((H_2CO)_3\right) + 4NH_3 = (H_2C)_6N_4 + 6H_2O$ (Butlerow), ebenfalls aus Chlormethyläther und demselben Reagens dargestellt (Friedel. C. r. LXXXIV. 247):

$$6\left(H_2C\begin{matrix}Cl\\OCH_3\end{matrix}\right) + 4NH_3 = (H_2C)_6N_4 + 6HCl + 6HOCH_3.$$

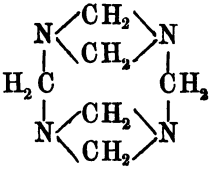
Von Wasser wird es in umgekehrter Weise zersetzt:

$$(H_2C)_6N_4 + 6H_2O = 2\left((H_2CO)_3\right) + 4NH_3.$$

Mit Salzsäure entsteht die Verbindung: $(C_6H_{12}N_4)HCl$, welche ein Chlorplatinderivat giebt; eben deshalb wurde für die Formel, statt der einfacheren $C_3H_6N_2$ die doppelte Molekulargrösse gewählt.

Digitized by Google

Jodmethyl giebt keine Substitutions-, sondern nur wie beim Trimethylammin, Additionsproducte, Ammoniumbasen, woraus man schliesst, dass der Stickstoff keinen Wasserstoff mehr trägt, sondern nur an Kohlenstoff gebunden, dass der Körper eine tertiäre Base ist. Die einfachste Constitutionsformel wäre somit beistehende.



Einige der angeführten Reactionen sind wichtig. In erster Linie stellt sich das Methylenoxyd: H_2CO $\left(\text{oder } H_2C\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right)$ dem Methylalkohol (H_3COH) etwa als hydroxylirter Methylalkohol zur Seite. Wo nun die Bildung des Methylamins aus Methylalkohol und Ammoniak unmöglich war, ist diejenige von Amidderivaten aus Oxymethylalkohol ein bestimmter Nachweis für die Aenderung, welche die Natur der Kohlenstoffaffinität erfahren hat, als sich statt drei Wasserstoffe daran theilweise Hydroxyl, somit Sauerstoff angehängt hat. Von gleicher Wichtigkeit ist die mögliche Umwandlung des erstgebildeten Amids in Oxyd vermittelst Wasser, was beim Methylamin ebenfalls unmöglich war. Beides deutet auf veränderten Charakter der Kohlenstoffaffinität hin. Nachher wird erhellen, welche bestimmte Natur diese Aenderung hat.

Nitromethanammoniak $\left(H_2C.\begin{matrix}NO_2\\NH_4\end{matrix}\right)$ Kolbe. J. P. (2). V. 427.

Bildet sich aus Nitromethan und Ammon, scheint mit Silbernitrat eine Verbindung zu geben.

IV. Formylderivate: $HC(\overset{\prime\prime\prime}{R})$.

Im ursprünglichen Methan sind drei Wasserstoffatome ersetzt; man kann diese Reihe als Derivate von HC, somit als Formylderivate betrachten. Die gewählte Eintheilung ist der obigen vollkommen ähnlich, und das besondere Interesse von gleicher Art, wiewohl durch grössere Complication weniger leicht erhellend.

Digitized by Google

1. Erste Gruppe $HC(\overset{\prime\prime\prime}{R})$. Der Kohlenstoff hat sich drei univalenten Elementen angelegt.

Chloroform ($HCCl_3$). Liebig. P. A. XXIII. 444. (Siehe A. C. CLXII. 161.) Nach Hartmann jedoch war dieser Körper schon den Alchimisten bekannt (J. chim. méd. (3) IV. 476).

Physikalische Beschaffenheit. D. 4,191 — 4,185 (Rechnung 4,135) (Dumas. A. P. (2) LVI. 113; Herwig. P. A. CXXXVII. 37). Sp. 63°,5 bei 0,7725 Mr. (Pierre. A. P. (3) XXXIII. 199). 60°,16 (Regnault. „Relation etc."); 60°,5 (Haagen. P. A. CXXXI. 119). Für die Dampfspannung F gab Regnault (l. c. C. r. XXXIX. 301; Rankine. P. M. (4) VIII. 530): $l.F = 5{,}2253893 - 2{,}9531281\,\alpha^t - 0{,}066873\,\beta^t$, worin $l.\alpha = -1{,}9974144$, $l.\beta = -1{,}9868176$ und $t = T + 20$. Das Verhalten zwischen Druck und Volum des Dampfes gab Herwig (P. A. CXLVII. 161): $\frac{P\,V}{p_1 v_1} = 0{,}0595\sqrt{273 + t}$, wonach sich Chloroform bei 9°.5 dem Boyle'schen Gesetz gemäss verhält. (Siehe auch Cazin. C. r. LXVI. 1152.) Spec. Wärme des Dampfes 0,1568 (Regnault. l. c. und C. r. XXXVI. 676). Die totale Wärme $= 67 + 0{,}1375\,T$ (Regnault. l. c.). Die spec. Wärme der Flüssigkeit ist $0{,}23235 + 0{,}0_{(4)}507\,T$ (Regnault. Mém. de l'Acad. XXVI. 277). S. 1,48 bei 18° (Liebig. A. C. I. 199) 1,496 bei 12° (Souberain, Mialhe. J. Pharm. (3) XVI. 5) 1,5 (Gregory. Roy. Soc. Edinb. 1850. 39) 1,52523 (Pierre. A. P. (3) XXXIII. 199). 1,493 (Swan. P. M. (3) XXXIII. 36). 1,4966 (Forbes. P. M. (3) XXXV. 94) 1,493 (Haagen. l. c.). A. $0{,}0011071459 + 0{,}0_{(5)}\,46647\,t + 0{,}0_{(7)}\,174\,t^2$ (Pierre. l. c.) (das Maximum bei — 0°,3, hieraus folgend, fand sich nicht vor). Brechungsindex: B 1,4488; D 1,451; F 1,457; H 1,463 (Forbes. P. M. (3) XXXV. 94) A 1,44403; B 1,45294; C 1,45821 (Haagen. P. A. CXXXI. 117). Zusammendrückbarkeit 0,0000625 bei 8°,5 (Grassi. A. P. (3) XXXI. 437). Capillarverhalten siehe: Quincke, Wilson, Swan (Chem. Soc. J. (1) I. 174; P. M. (3) XXXIII. 36).

Digitized by Google

In festem Zustande scheint Chloroform bis jetzt nicht erhalten zu sein. Pierre (l. c.) erhielt es darin nicht bei — 16°.

Chemisches Verhalten. Mit Wasser scheint das Chloroform bei niedriger Temperatur ein Hydrat zu bilden; Souberain und Mialhe (l. c.) erhielten wenigstens bei freier Verdunstung ein festes Product, das auch von Sajohelyi, Ballo (B. B. IV. 160) und Stokvis (Maandbl. voor Natuurw.) dargestellt, sich aber bestimmt als wasserhaltig ergab. Ob hier eine Mischung oder Verbindung vorliegt, ist an und für sich schwer zu entscheiden; beim Vergleich jedoch mit anderen Thatsachen (Hydrat von Chlor- und Brommethyl) wird die Existenz eines Hydrats äusserst wahrscheinlich, um so mehr noch, als man die von Loir aufgefundene Thatsache (C. r. XXXIV. 547) mit in Betrachtung zieht, wonach Chloroform und Schwefelwasserstoff eine bei 0° schmelzende Verbindung geben, worin beide Körper im Molekularverhältniss auftreten; Selenwasserstoff führt zu ähnlichen Ergebnissen. Ein neuer Nachweis scheint hier geliefert für die Existenz von zwei supplementären Schwefelvalenzen, die beim Sauerstoff noch weniger ausgeprägt erst bei niederer Temperatur in Wirkung treten. Man hätte hier etwa Körper von der Zusammensetzung:

$$H \overset{IV}{S} \begin{matrix} Cl \\ CHCl_2 \end{matrix}, \quad H \overset{IV}{Se} \begin{matrix} Cl \\ CHCl_2 \end{matrix} \quad \text{und} \quad H \overset{IV}{O} \begin{matrix} Cl \\ CHCl_2 \end{matrix}.$$

Bildung. Chloroform entsteht vermittelst Chlor aus Chlormethyl (Regnault. A. P. (2) LXXI. 380). Wichtig ist es hier noch, die Nichtbildung aus Methylalkohol und Chlorkalk anzugeben (Belohoubek. W. B. (2) LXVI. 188), worüber streitige Angaben vorliegen. Hierbei sei bemerkt, dass Chlorkalk, wenn dessen Wirkung derjenigen des Chlors gleichgestellt wird, Methylalkohol in $H_2C\begin{matrix} Cl \\ OH \end{matrix}$, d. i. H_2CO, somit in Körper einer ganz anderen Reihe überführen würde.

Reduction. Geuther (A. C. CVII. 212) erhielt vermittelst Wasserstoff in st. n. Chlormethylen, ebenfalls Richardson und

Digitized by Google

Williams (Chem. News. XVIII. 60). Perkins zeigte, dass der so erhaltene Körper dem früher angeführten identisch ist (l. c. XVIII. 106); bei der Reduction vermittelst des genannten Agens erhielt er neben Methan nur wenig oder kein Chlormethyl. Letzteres bekam Hofmann aus Chloroform vermittelst Jodphosphonium und Zinkoxyd (B. B. VI. 301). Vermittelst Jodwasserstoff erhielt Lieben Jodmethylen (W. B. LVIII, 210) in Folge einer Reduction und Halogenumtausch. Berthelot (A. P. (3) LI. 57) bekam Methan durch Jodkalium, Wasser und Kupfer oder Zink. Gladstone. Tribe (Chem. Soc. J. (2) XIII. 508) erhielten Dasselbe mit dem Kupferzinkelemente, auch mit Zink und Wasser an und für sich. Am Sonnenlichte zersetzt sich das Chloroform.

Schliesslich sei hier noch die Einwirkung von Natrium, mit oder ohne Zusatz von Methylalkohol erwähnt, deren Resultate jedoch nichts Bestimmtes ergaben (Hardy. C. r. LIV. 470; Kern. Chem. News. XXXI. 121). Hier sei bemerkt, dass in letzterem Falle dabei vielleicht Körper einer bekannten Reihe gebildet wurden: zunächst wäre Natriummethylat zu erwarten, und durch Einwirkung davon auf Chloroform schliesslich $HC(OCH_3)_3$.

Bromoform ($HCBr_3$). Löwig. A. C. III. 295.

D. 8,632 (Rechnung 8,7538) (Cahours. A. P. (3) XIX. 484). Sp. 152° (Löwig), 145° (Borodine. Kekulé. 145), 149—150 (Schmidt. B. B. X. 193). S. g. 2,13 (Löwig) 2,9 bei 12° (Cahours) 2,775 bei 14°,5 (Schmidt). Brechungsindex: 1,5763 (Gladstone. Chem. Soc. J. (2) VIII. 103).

Die Bildung aus Methylalkohol (Dumas. A. P. (2) LVI. 120; Lefort. C. r. XXIII. 229) hat, seitdem die Nichtbildung von Chloroform daraus festgestellt wurde, an Wahrscheinlichkeit verloren.

Berthelot führte es vermittelst Jodkalium, Wasser und Zink oder Kupfer, auch durch die ersteren an und für sich in Methan über (A. P. (3) LI. 48). Dasselbe erhielten Glad-

Digitized by Google

stone, Tribe mit dem Kupferzinkelemente in Wasser (Chem. Soc. J. (2) XIII. 508).

Chlorjodoform ($HCCl_2J$). Serullas. A. P. (2) XXV. 311.

Sp. 131°. S. g. 2,454 bei 0°, 2,403 bei 21°,5 (Borodine. A. C. CXXVI. 239) 1,96 (Bouchardat. A. C. XXII. 229).

Vermittelst Pentachlorphosphor wird es in Chloroform umgewandelt (Serullas. l. c.).

Bromjodoform ($HCBrJ_2$). Bouchardat. A. C. XXII. 229.

Wenig untersuchte Flüssigkeit, die mit Brom nach Borodine (l. c.) Bromoform, nach Bouchardat jedoch keine Einwirkung giebt. Die Angaben über diesen Körper, die eigentlich schon von Serullas herrühren (A. P. (2) XXXIV. 15; (2) XXXIX. 226) stimmen sehr mit denjenigen für Bromoform überein.

Chlorjodobrommethan ($HCClBrJ$) (van 't Hoff. Maandblad voor Natuurw. VII. 12).

Nicht eingehend untersuchte Flüssigkeit.

Jodoform (HCJ_3) Serullas. A. P. (2) XX. 165.

Sm. 115—120° (Serullas. A. P. (2) XXV. 311. S. g. 2. K. Hexagonal: a:b = 1:0,9015 (Rammelsberg, „die neuesten Forschungen in der kryst. Chemie"). Siehe auch Kokscharow (Chem. Centr. 1857. 524). Brechungsindex: A 1,3671; B 1,3716 (Gladstone. Chem. Soc. J. (2) VIII. 101).

Bildet sich aus Chloroform und Jodwasserstoff (Bayer. B. B. V. 1094). Bildung aus Methylalkohol oft behauptet, geht nicht vor sich (Lieben. B. B. II. 550).

In festem Zustande stabil, zersetzt sich die Lösung am Sonnenlichte unter Jodausscheidung und Bildung eines nicht näher untersuchten krystallinischen Körpers (Humbert. J. de Pharm. et de Chim. XXIX. 352).

Reduction. Schon an und für sich in höherer Temperatur, bildet das Jodoform Jodmethylen (Hofmann. Chem. Soc. J. (1) XIII. 65), zweifelsohne unter vorhergehender Bildung von Jod-

Digitized by Google

wasserstoff, da ja nach Bayer aus Chloroform vermittelst Jodwasserstoff zunächst Jodoform, sodann Jodmethylen entsteht (l. c. Siehe auch Lieben. l. c.). Gleiche Reduction fand vermittelst alkoholischem Kali statt (Bruning. A. C. CIV. 187; Butlerow. C. r. XLVI. 595), wobei der Alkohol einfach als reducirendes Agens auftritt. Ganz analog erhielt Strecker aus Jodoform vermittelst schwefligsaurem Kali Jodmethylen (A. C. CXLVIII. 90), wobei dann sofort Bildung von methylendisulfonsaurem Kali auftrat. Berthelot führte die Reduction vermittelst Wasser, Jodkalium und Zink oder Kupfer bis zum Methan (A. P. (3) LI. 48), ebenfalls Gladstone, Tribe mit dem Kupferzinkelemente (Chem. Soc. J. (2) XIII. 508).

Einwirkung von Halogenen. Chlor führt sofort zu Jodausscheidung, ohne jedoch ein bestimmtes Nebenproduct zu liefern (Serullas. A. P. (2) XXII. 183.). Pentachlorphosphor bewirkte Bildung von Chlorjodo- und Chloroform (Serullas. A. P. (2) XXV. 311, Mitscherlich. A. C. XXXVII. 84, Gautier. Würtz. 125); denselben doppelten Umtausch führen Quecksilber-, Blei- und Zinnchlorid herbei (Schlagdenhauffen. J. Pharm. (3) XXIX: 247). Die Einwirkung von Brom wurde gleichfalls von Serullas (A. P. (2) XXXIV. 95; XXXIX. 226), später von Bouchardat und Borodine (A. C. XXII. 229) studirt; ersterer erhielt dabei wahrscheinlich Bromoform, letzterer vielleicht ein Brom und Jod enthaltendes Zwischenproduct.

Schliesslich sei hier noch angeführt, dass Kämmerer (B. B. IV. 219) aus Jodoform und Silbersulfat einen äusserst stabilen Schwefelkörper erhielt.

---

2. Zweite Gruppe: $HC(\overset{'''}{R})$, worin sich der Kohlenstoff theilweise ein- und zweiatomigen Elementen angelegt hat. Hierher gehören zwei Reihen, die je mit dem Symbol $HC\overset{Cl_2}{O(\overset{'}{X})}$ und $HCO\overset{Cl}{O(\overset{'}{X})}$ oder $HC\overset{Cl}{O}$ zu bezeichnen wären; Repräsentanten zählt jedoch nur die erstere.

Digitized by Google

A. Tetrachlormethyläther $\left(HC\begin{matrix}OCHCl_2\\Cl_2\end{matrix}\right)$. Regnault. A. P. (2) LXXI. 396.

D. 6,367 (Rechnung 6,4664) Sp. 130°. S. g. 1,606 bei 20°. Bildet sich aus Methyloxyd und Chlor.

B. Tetrachlorschwefelmethyl $\left(HC\begin{matrix}SCHCl_2\\Cl_2\end{matrix}\right)$ Riche. C. r. XXXIX. 910.

Bildet sich aus Schwefelmethyl und Chlor.

Dichlormethylsulfonsäure $\left(HC\begin{matrix}SO_3H\\Cl_2\end{matrix}\right)$ Kolbe. A. C. LIV. 164.

Wurde wahrscheinlich von Strecker aus Chloroform und schwefligsaurem Kali erhalten (A. C. CXLVIII. 90). Krystallinische, einbasische stabile Säure, von der mehrere Salze untersucht wurden (Kolbe. l. c.).

Von Wasserstoff in stat. nasc. wird es in die Monochlorsulfonsäure übergeführt.

Jazukowitsch (l. c.) erhielt aus dem Kalisalz und Kali den früher angeführten Körper $H_2CSO_4K_2$; wiewohl davon die Constitution unermittelt bleibt, lässt sich doch diese Reaction auf diejenige zurückführen, wobei damals diese Verbindung entstand; beim Erhitzen mit Kali tritt selbstverständlich Sulfit auf, und wie Strecker zeigte (l. c.), ist dieses im Stande, Chlorderivaten das Halogen zu entziehen; somit bleibt nur die eine Thatsache zu deuten, wie sich aus monochlormethylsulfonsaurem Kali vermittelst Kalihydrat ein Körper $H_2CSO_4K_2$ bildet.

---

3. Dritte Gruppe: $HC(\overset{'''}{R})$, worin die drei Kohlenstoffvalenzen von zweiwerthigen Elementen gesättigt sind. In der Sauerstoffreihe, somit $HC\begin{matrix}O(\overset{'}{X})\\O(\overset{'}{X})\\O(\overset{'}{X})\end{matrix}$ oder $HC\begin{matrix}O\\O(\overset{'}{X})\end{matrix}$, wäre das einfachste Glied: $HC\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}$; dieselbe

Digitized by Google

Unfähigkeit, die sich aber bei Betrachtung des Methylenoxyds schon ergab, an ein einziges Kohlenstoffatom zwei Hydroxylgruppen zu binden, tritt hier wieder in der Nichtexistenz des obigen Körpers hervor; nur beim Zusammenfallen der zwei Hydroxylgruppen: $HC\overset{OH}{\underset{OH}{OH}} = H_2O + HC\overset{OH}{O}$ entsteht eine bekannte Verbindung.

A. Ameisensäure $\left(HC\overset{O}{OH}\right)$. Gehlen. Handw. Buch. 296.

Physikalische Beschaffenheit. D. 2,125—2,14 bei 200° (Rechnung 1,5916, somit ist der gefundene Werth merklich zu hoch) (Bineau. C. r. XIX. 767) Sp. 98°,5 bei 0,753 (Liebig. Handw. Buch. 296) 100° (Bineau. l. c.) 105°,3 (Kopp. P. A. LXXII. 243) 101°,1 bei 0,758 (Roscoe. Chem. Soc. J. (1) XV. 270). Die Dampfspannung bestimmte Landolt: 0,76 bei 99°,9; 0,56 bei 90°,1; 0,36 bei 77°; 0,16 bei 55°,5; 0,06 bei 33°,1; 0,03 bei 19°,1 (A. C. Suppl. VI. 129). Latente W. 120,7 (pro Gr.) (Favre Silbermann. C. r. XXIII. 413). S. g. 1,2498 (Liebig. l. c.) 1,2227 (Kopp. l. c.) 1,1051 (Frankenheim. P. A. LXXII. 422). A. $0{,}0_{(8)}99269 + 0{,}0_{(6)}6251\,t + 0{,}0_{(6)}59\,t^2$ (Kopp. l. c.) $0{,}0_{(8)}5126 + 0{,}0_{(5)}2721\,t$ (Frankenheim. l. c.). S. W. 0,60401 (Favre Silbermann, die Säure war nicht vollkommen rein) 0,536 (Kopp. P. A. LXXV. 98). Brechungsindex 1,176 (Gladstone. P. M. (4) XXXVI. 311). Sm. 8°,6 (Berthelot. C. r. LXXVI. 1433). Latente Schmelzwärme 2,430 (46 Gr.) (Berthelot. l. c. und C. r. LXXVII. 24).

Chemisches Verhalten. Bildung durch Oxydation. Nach Angaben von Chapman wird Kohlenstoff selbst (Holzkohle) vermittelst Kaliumpermanganat zu Ameisensäure oxydirt; unsicher ist aber, ob es sich hier nicht um Oxydation der in der Kohle vorhandenen Verbindungen handelt (Chem. Soc. J. (2) V. 333).

Methan wurde von Coquillon vermittelst Platin oder Palladium durch den Sauerstoff der Luft in Ameisensäure umgewandelt (C. r. LXXVII. 444).

Digitized by Google

Methylalkohol lässt sich leicht durch Salpetersäure (Dumas, Péligot. A. P. (2) LVIII. 37), auch durch Alkalien (Dumas, Stas. A. C. XXXV. 129) und Elektrolyse (Renard. C. r. LXXX. 236), sowie vermittelst Platinschwamm durch den Sauerstoff der Luft (Hofmann. Monatsber. der Berl. Akad. 1869. 665) in Ameisensäure überführen.

Noch leichter wandelt sich das Methylenoxyd in Ameisensäure um; Alkalien (Butlerow. C. r. LIII. 145), auch Silberoxyd in alkalischer Lösung (Hofmann. A. C. CXLV. 357), führen diesen Vorgang herbei.

Neben diesen Bildungsweisen durch einfache Oxydation, wobei der Sauerstoff von aussen zugeführt wird, stellt sich die Umwandlung des Nitromethans in Ameisensäure, wobei der zur Umwandlung nöthige Sauerstoff im Molekül selbst, nur anders gebunden, vorräthig ist:

$$H_3C.NO_2 + H_2O = H_3N.O + HCO_2H.$$

Diese Zersetzung wird von Salzsäure herbeigeführt (Meyer. Locher. B. B. VIII. 220).

Bildung aus den entsprechenden Halogenderivaten.

Wie sich Chlormethyl in Methylalkohol, Jodmethylen in Methylenoxyd umwandelt, bildet sich aus den dreifach halogenisirten Methanderivaten in der nämlichen Reaction Ameisensäure nach dem Gesammtschema:

$$HCCl_3 + 3H_2O = HC(OH)_3 + (ClH)_3 = HC\overset{O}{\underset{OH}{}} + H_2O + (ClH)_3.$$

Chloroform unterliegt dieser Zersetzung vermittelst Kali (Dumas. A. P. (2) LVI. 113) und Ammon (Heintz. P. A. XCVIII. 263); Bromoform durch Kali (Dumas), wiewohl Hermann dies nicht bestätigt fand (A. C. XCV. 211); Chlor- und Bromjodoform durch Kali (Bouchardat. l. c.); ebenfalls Jodoform (Dumas. l. c.; Würtz. C. r. XLIII. 478) vermittelst Kali und Silberacetat in Wasser.

Digitized by Google

Hierneben stellt sich die Bildungsweise aus Tetrachlormethyloxyd $\left(HC\begin{matrix}Cl_2\\OCHCl_2\end{matrix}\right)$, die schon von Wasser herbeigeführt wird:

$$HC\begin{matrix}Cl_2\\OCHCl_2\end{matrix} + (H_2O)_3 = HC\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix} + (ClH)_2 + HOCHCl_2$$

$$HOCHCl_2 + (H_2O)_2 = HC(OH)_3 + (ClH)_2 \text{ u. s. w.}$$

Auch Bichlormethyläther giebt mit Wasser theilweise Ameisensäure, besteht somit zum Theil aus $HC\begin{matrix}Cl_2\\OCH_3\end{matrix}$ (Butlerow. Zeitsch. f. Ch. 1865. 618). Bemerkenswerth ist hierbei diese verhältnissmässig leichte Umwandlung, die bei Chloroform u. A. von Wasser an und für sich nicht bewirkt wird, somit durch die anhängende Gruppe OCH_3 und $OCHCl_2$ bedingt ist. Aehnliches fand sich auch früher bei Zersetzung des Bichlormethyläthers $H_2C\begin{matrix}Cl\\OCH_2Cl\end{matrix}$ und Monochlormethyläthers vor.

Schliesslich sei hier bemerkt, dass directe Reduction der Ameisensäure sogar bei Anwendung von Jodwasserstoff nicht beobachtet wurde (Berthelot. A. P. (4) XX. 503).

Verhalten gegen Wasser.

Die beim Zusammenbringen von Wasser und Ameisensäure sich bildende Wärme zeigt schon, dass chemische Wirkung stattfindet. Berthelot bestimmte dieselbe auf 76 (C. r. LXXVI. 1433; LXXVII. 24), Thomsen auf 147 (46 Gr.) (B. B. V. 957). Ueber den Vorgang der dabei eintretenden Reaction wurden zahllose Versuche angestellt: Lorin erhielt eine bestimmte krystallinische Verbindung von der Zusammensetzung:

$$2(H_2CO_2) + 3(H_2O) \text{ (S. C. (2) V. 7),}$$

welche sich in der Kälte bildet. Graham bestimmte die Transpirationszeit von Mischungen verschiedenen Gehalts und deren spec. Gew., ohne jedoch bestimmte Schlüsse ziehen zu können (P. T. 1861. 373). Liebig erhielt beim Fractioniren ein Product: $H_2CO_2 + H_2O$, das constanten Siedepunkt (106°)

Digitized by Google

zeigte (Handw. Buch. 296); seitdem aber Roscoe (Chem. Soc. J. (1) XV. 270) durch die Beobachtung gezeigt hat, dass die Zusammensetzung mit dem Druck sich in ähnlichen Fällen bei Flüssigkeitsgemischen ändert, haben diese Versuche ihren Werth für den angeführten Zweck verloren. Für Lösungen von Ameisensäure in Wasser fand er, dass Druckzunahme den Gehalt des Destillationsproducts vom constanten Siedepunkt an Ameisensäure erhöht (bei 0,76 Mr. enthielt die Mischung 77,5 Proc. Säure, bei 1,83 Mr. 83,2 Proc.). Dies hat auch insofern Wichtigkeit, dass der von Kopp für Ameisensäure gefundene höhere Siedepunkt dadurch der wahrscheinlichere wird. Der Brechungsindex von Ameisensäurelösungen wurde von Gladstone ermittelt (P. M. (3) XXXVI. 311), jedoch, dem Landolt'schen Gesetze gemäss, ohne daraus bezüglich der chemischen Wirkung etwas schliessen zu können.

Die beim Verhalten des Methylalkohols Wasser gegenüber angeführten Betrachtungen liessen sich hier wiederholen: es bildet sich jedenfalls ein Hydrat, das aber bei gewöhnlicher Temperatur in der Flüssigkeit einer theilweisen Zersetzung, Dissociation unterliegt, und bei jedem Verhältniss der gemischten Theile stellt sich ein bestimmtes Gleichgewicht ein.

Salze der Ameisensäure.

Die wichtigsten Thatsachen über dieselben seien hier zusammengestellt:

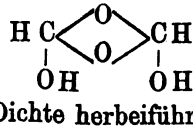
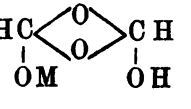
1) Die Ameisensäure enthält ein Wasserstoffatom, das sich leicht durch Metalle ersetzen lässt; es ist dasjenige der Hydroxylgruppe. Auch beim Methylalkohol war diese Fähigkeit schon ausgeprägt; wo sich jedoch derartige Derivate nur vermittelst Metalle, wie Natrium, selbst, darstellen liessen, und bei Zusatz von Alkalien, wie Natron, durch die rückbildende Wirkung des entstehenden Wassers in ihrer Bildung beschränkt wurden, ist das Verhalten der Ameisensäure ganz anders: einmal gebildete Metallverbindungen werden von Wasser nicht zersetzt, nicht in Ameisensäure zurückgeführt. Fasst man

Digitized by Google

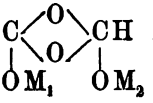
die Constitution der beiden Körper ins Auge: $HC\overset{O}{\underset{OH}{}}$ und $HC\overset{O}{\underset{OH}{}}$, so ergiebt sich, dass der einzige Unterschied die Ersetzung von zwei Wasserstoffatomen durch Sauerstoff, dass dies somit Ursache der eingetretenen Eigenschaftsänderung ist. Die Natur dieser Aenderung ist kurz die, dass der Hydroxylwasserstoff leicht von Metallen ersetzt wird, der Hydroxylsauerstoff somit einen mehr negativen Charakter erhielt. Wieder hat man hier den schon früher bemerkten Fall, dass eingetretene negative Elemente, hier Sauerstoff statt Wasserstoff, ihre Natur den andern Atomen mittheilen, hier zunächst dem Kohlenstoff, woran er gebunden, vermittelst diesem sodann dem daran hängenden Hydroxylsauerstoff.

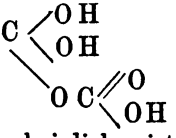
2. Die Ameisensäure, die nur einen von Metallen ersetzbaren Wasserstoff enthält, somit danach nur eine Salzreihe bilden könne, giebt thatsächlich mehrere saure Salze, wovon hier das Kalium-, Natriumsalz ($\dot{H}CO_2K + HCO_2H$, Bineau. A. P. (3) XIX. 291) und das Kupfersalz $\left((HCO_2)_2Cu + 2HCO_2H + 4H_2O\right.$, von Hauer) angeführt seien. Im Zusammenhang mit der gefundenen hohen Dampfdichte der freien Säure und der Fähigkeit, sich Wasser anzulegen, konnte man dies eigenthümliche Verhalten dahin deuten, dass der doppelt gebundene Sauerstoff die Fähigkeit hat, unter Aufnahme zweier Gruppen XY sich theilweise los zu lösen:

$$HC\overset{O}{\underset{OH}{}} + XY = H_2C\overset{Y}{\underset{OH}{O}}X.$$

Die Säure an und für sich bildet sich dadurch vielleicht unter Bindung zweier Moleküle in  um, deren Existenz in Dampfform die hohe Dichte herbeiführt, und Basen gegenüber eine Salzreihe  bedingt, welche

Digitized by Google

obigen Formeln entspricht. Damit wäre auch die ausgezeichnete Fähigkeit der Ameisensäure gedeutet, Doppelsalze der Gesammtformel  zu liefern, zuletzt auch eine mögliche Bindungsweise des Wassers zu $HCO\overset{OH}{\underset{OH}{}}$ dargethan.

Es sei hier noch bemerkt, dass sich obige Betrachtungen auch auf die Formel  beziehen liessen, obige aber einfacher und wahrscheinlicher ist (Grimaux. B. B. V. 1057).

3) Höchst wichtig sind in dritter Linie die Zersetzungen der ameisensauren Salze in der Hitze, die sich zu folgendem Gesammtschema zurückführen lassen:

a. Es bildet sich unter Ausscheidung von kohlensaurem Salze Methylenoxyd:

$$2(HCO_2M) = CO_3M_2 + H_2CO$$

(Mulder; Lieben, Rossi. A. C. CLVIII. 107; CLIX. 366).

b. Es bildet sich unter Ausscheidung von Oxalat Wasserstoff:

$$2(HCO_2M) = (CO_2M)_2 + H_2$$

(Péligot. A. P. (2) LXXIII. 220).

c. Die gleichzeitige Bildung von Methylenoxyd und Wasserstoff führt eine Reduction herbei, wodurch in erster Linie Methylalkohol (Lieben, Paterno. A. C. CLXVII. 293; Friedel Sylva. C. r. LXXVI. 1545: Linnemann. A. C. CLVIII. 107; CLXI. 15), in zweiter Linie Methan entsteht (Berthelot. A. P. (3) LIII. 75).

4. Schliesslich seien die hauptsächlichen physikalischen Eigenschaften der Salze hier zusammengestellt: Krystallform.

$H.CO_2NH_4$. Monoklin a:b:c (Klinod.: Hauptaxe: Orthod.) = 1,1306:1,4349:1 ac = 87°28′ (Grailich. W. B. XXVII. 178).

Digitized by Google

$H.CO_2Li$. Rhombisch a : b : c = 1 : 0,651 : 0,4845 (Handl. W. B. XLII. 747).

$(HCO_2)_2Ca$. Rhombisch a : b : c = 1 : 0,46713 : 0,75988 (Handl. l. c.).

$(HCO_2)_2Ba$. Rhombisch a : b : c = 1 : 0,86377 : 0,76501 (Handl. l. c.).

$(HCO_2)_2Sr + 2H_2O$. Rhombisch a : b : c = 1 : 0,59494 : 0,60761 (Pasteur. A. P. (3) XXXI. 98).

Gernez fand (C. r. LXVI. 853), dass die schon beobachtete linke und rechte Hemiëdrie, in den Krystallen von entgegengestelltem Drehungsvermögen der Polarisationsebene begleitet, in Lösung keinen Unterschied herbeiführt, und zu Krystallisationen führt, die immer aus gleichen Theilen der beiden Krystalle besteht; nur wenn man nach Uebersättigung einen schon ausgebildeten Krystall zusetzt, bedingt die Art des letzteren diejenige des ausgeschiedenen Körpers.

$(HCO_2)_2Cd + 2H_2O$. Monoklin a : b : c = 1,325 : 1 : 1,2245 ac = 82°55′ (Handl. l. c.).

$CdBa(HCO_2)_4 + {}^3/_2 H_2O$. Monoklin a : b : c = 1,852 : 1 : 1 : 662 ac = 89°32′ (Brio. P. A. CXXX. 331).

$(HCO_2)_2Zn + 2H_2O$. Monoklin a : b : c = 1,0703 ; 1 : 0,8109 ac = 82°41′ (Handl. l. c.).

$(HCO_2)_2Mn + 2H_2O$. Monoklin a : b : c = 1,137 : 1 : 0,8866 (Handl. W. B. XLII. 751).

$(HCO_2)_2({}^5/_6Mn + {}^1/_6Ba) + 2H_2O$. Monoklin a : b : c = 1,3161 : 1 : 1,2075 ac = 82°28′ (Handl. l. c.).

$(HCO_2)_2Cu + 4H_2O$. Monoklin a : b : c = 1,2968 : 1 : 12921 ac = 78°55′ (Kopp, Heucher. l. c.)

$(HCO_2)_2Cu + (H_2CO_2)_2 + 4H_2O$. Monoklin a : b : c = 1,3238 : 1 : 1,1765 ac = 83°31′ (Zepharovich. W. B. XLIII (2) 548).

$(HCO_2)_6(2Sr + 1Cu) + 8H_2O$. Triklin a : b : c =

Digitized by Google

0,7436 : 1 : 1,0103 ab = 88°18′7″ ac = 95°52′11″ bc = 104°43′54″ (Zepharovich. l. c. Brio. W. B. LV. (2) 870).

$(HCO_2)_2Pb$. Rhombisch a : b : c = 1,185 : 1 : 0,7901 (Handl. l. c.).

5) Thermochemisches Verhalten.

a. Lösungswärme in Wasser (pro Molekulargewicht in Gr.) HCO_2K: — 930. HCO_2Na: — 520. HCO_2NH_4: — 2940 à — 2600. $(HCO_2)_2Ca$: + 660. $(HCO_2)_2Ba$ — 2440. $(HCO_2)_2Sr$ 620. $(HCO_2)_2Sr + 2H_2O$: — 5460. $(HCO_2)_2Zn$: 3980; $(HCO_2)_2Zn + 2H_2O$: — 2400; $(HCO_2)_2Cu$: 520; $(HCO_2)_2Cu + 4H_2O$: — 7840; $(HCO_2)_2Pb$ — 7900 (Berthelot. C. r. LXXVII. 24).

b. Bildungswärme aus Säure und Basis; HCO_2K: 12800 (Berthelot. l. c.) 13200 (Thomsen. B. B. V. 957) HCO_2Na: 11250 (Berthelot. l. c.) 13300 (Favre, Silbermann. A. P. (3) XXXVII. 494) 13300 (Thomsen. B. B. II. 701). HCO_2NH_4: 6300; $(HCO_2)_2Ca$: 13800; $(HCO_2)_2Ba$: 18600. $(HCO_2)_2Sr$: 16700. $(HCO_2)_2Zn$: 6100. $(HCO_2)_2Cu$: 5200. $(HCO_2)_2Pb$: 10200 (Berthelot. l. c.).

Ameisensaure Methyläther $\left(HC\overset{O}{\underset{OCH_3}{}}\right)$. Dumas, Péligot. A. P. (2) LVIII. 48.

D. 2,084 (Rechnung 2,076) Sp. 36—38°; 32°,7 bei 0,741 (Kopp. P. A. LXXII. 1. 223) 32°,9 bei 0,752 (Andrews. Chem. Soc. J. I. 27). Latente Dampfwärme 117,1 (1 Gr. Andrews). S. 0,9984. A. $0{,}0014055 + 0{,}0_{(5)}17131\,t + 0{,}0_{(7)}459\,t^2$ (Kopp. l. c.).

Bildet sich aus Methylsulfat und Natriumformiat:

$$(H_3CO)_2SO_2 + (NaCO_2H)_2 = Na_2SO_4 + (H_3CO.COH)_2$$

(Dumas, Péligot), ebenfalls aus Salzsäure, Methylalkohol und Calciumformiat, d. i. aus Säure und Alkohol (Volhardt. A. C. CLXXVI. 128).

$HC\overset{O}{\underset{CH_2Cl}{}}$ Henry. B. B. VI. 742.

Digitized by Google

Wird, vielleicht neben seinem Isomeren: $ClC\begin{matrix}O\\CH_3\end{matrix}$, aus obigem Körper durch Chlor erhalten.

B. Thioformylsäure $\left(HC\begin{matrix}O\\SH\end{matrix}\right)$ Wöhler. A. C. XCI. 125.

Sm. 120°. Krystallinischer Körper, aus Bleiformiat durch Schwefelwasserstoff, besonders in höherer Temperatur, erhalten (Wöhler, Limpricht. A. C. XCVII. 361; Hurst. Chem. Soc. J. (1) XV. 278). Die Untersuchung war nicht eingehend, genügte sogar nicht zur genauen Bestimmung der Formel. Es wäre möglich, dass obige Verbindung nur Schwefelmethylen in unreinem Zustande sei; bekanntlich bildet sich ja Methylenoxyd durch Hitze aus Formiaten; Schwefelwasserstoff könne dann weitere Umwandlung herbeigeführt haben.

Oxymethandisulfonsäure $\left(HC\begin{matrix}OH\\(SO_3H)_2\end{matrix}\right)$ Müller. B. B. VI. 1031.

Zweibasische Säure, die sich aus Schwefelsäureanhydrid und Methylalkohol bildet.

C. Sulfoform $\left(HC\overset{S}{=}\underset{S}{\overset{S}{=}}CH\right)$. Bouchardat. A. C. XXII. 226.

Dem Anhydrid der Ameisensäure in der Schwefelreihe entsprechend; wird aus Jodoform und Schwefelquecksilber als fester Körper erhalten (Pfankuch. J. P. VI. 99).

Methintrisulfonsäure $\left(HCS\begin{matrix}SO_3H\\SO_3H\\SO_3H\end{matrix}\right)$. Theilkuhl. A. C. CXLVII. 134.

Stabile dreibasische Säure, die aus methylschwefelsaurem Kalk vermittelst Schwefelsäureanhydrid erhalten wurde. Merkwürdig ist hierbei die Ersetzung der Gruppe OSO_3H durch SO_3H.

$HCS\begin{matrix}S(CH_3)_2Br\\(CH_3)_2Br\\S(CH_3)_2Br\end{matrix}$ Sulfinverbindung, von Cahours aus Bromoform und Schwefelmethyl erhalten (C. r. LX. 620).

Digitized by Google

4. Vierte Gruppe $HC(\overset{'''}{R})$, worin sich der Kohlenstoff theilweise drei- und einatomigen Elementen angelegt hat; hierzu gehören somit zwei Reihen: $HC\begin{matrix}N(\overset{''}{X})\\Cl_2\end{matrix}$ und $HC\begin{matrix}N(\overset{''}{X})\\N(\overset{''}{X})\\Cl\end{matrix}$ oder $HC\begin{matrix}N(\overset{'}{X})\\Cl\end{matrix}$, erstere nur zählt einige Glieder:

Chlornitromethankalium $\left(HC\begin{matrix}NO_2\\Cl\\K\end{matrix}\right)$ Tscherniak. B. B. VIII. 608.

Bildet sich aus Chlornitromethan und Kali.

Bibromnitromethan $\left(HC\begin{matrix}NO_2\\Br_2\end{matrix}\right)$ Tscherniak. l. c.

Sp. 155—160° (unter Zersetzung). Bildet sich vermittelst Brom aus obigem Körper.

Bromnitromethankalium $\left(HC\begin{matrix}NO_2\\Br\\K\end{matrix}\right)$ Tscherniak. B. B. VII. 920.

Bildet sich aus Bromnitromethan und Kali; auch die Natriumverbindung wurde erhalten. Beide jedoch, wie obige Kaliumverbindung, zersetzen sich allmählig zweifelsohne dadurch, dass sich neben einander an demselben Kohlenstoffatom ein Metall und ein Halogen vorfinden, die zusammen auszutreten geneigt sind.

---

5. Fünfte Gruppe $HC(\overset{'''}{R})$, worin sich der Kohlenstoff theilweise drei- und zweiatomigen Elementen angelegt hat; ebenfalls gehören hierher zwei Reihen: $HC\begin{matrix}O(\overset{'}{X})\\N(\overset{''}{X})\end{matrix}$ oder $HC\begin{matrix}O\\N(\overset{''}{X})\end{matrix}$ und $HC\begin{matrix}O(\overset{'}{X})\\N(\overset{''}{X})\\N(\overset{''}{X})\end{matrix}$ oder $HC\begin{matrix}O(\overset{'}{X})\\N(\overset{'}{X})\end{matrix}$. Nur erstere zählt einige Glieder:

Digitized by Google

A. Formamid $\left(HC\begin{matrix}O\\NH_2\end{matrix}\right)$. Hofmann. Chem. Soc. J. (2) I. 72.

Sp. 192—195° (unter Zersetzung); 140° im luftleeren Raume.

Es bildet sich aus ameisensaurem Ammon durch Wasserentziehung:

$$HC\begin{matrix}O\\ONH_4\end{matrix} = H_2O + HC\begin{matrix}O\\NH_2\end{matrix}$$

Berend erhielt es durch einfaches Erhitzen von obigem Salze (A. C. CXXVIII. 335), Lorin durch Destillation von Formiaten mit Salmiak, ebenfalls aus Ammoniumformiat vermittelst Chlorcalcium (C. r. LIX. 788).

Umgekehrt verwandelt es sich durch Wasseraufnahme vermittelst Säuren und Alkalien in Ameisensäure und Ammoniak (Hofmann. l. c.). Berthelot bestimmte die beim Gebrauch von Salzsäure dabei entstehende Wärme auf 1400 cal., woraus geschlossen wird, dass ameisensaures Ammon bei Ueberführung in Formamid 18000 cal. aufnimmt (C. r. XXXIII. 448).

Bei Reduction durch Zinknatrium oder Natriumamalgam erhielt Berend dem Geruch nach etwas Methylamin, hauptsächlich aber immer Ammoniak. Die Umstände zur Umbildung von Formamid in Ammoniaksalz sind hier aber gleichzeitig verwirklicht, wonach letzteres Product nicht bestimmt als Folge einer Reduction zu betrachten ist. Ein näheres Studium wäre hier vielleicht wichtig; in erster Linie konnte ja der Vorgang in folgender Weise eintreten:

$$HC\begin{matrix}O\\NH_2\end{matrix} + H_2 = H_2C\begin{matrix}OH\\NH_2\end{matrix}.$$

Sodann standen aber zwei Möglichkeiten offen:

$$H_2C\begin{matrix}OH\\NH_2\end{matrix} = H_2CO + NH_3 \text{ oder } H_2C\begin{matrix}OH\\NH_2\end{matrix} = H_2CNH + H_2O,$$

während H_2CNH durch weitere Reduction Methylamin liefern würde; dies zu entscheiden wäre von Interesse für die Kenntniss von dem, was schon früher Gruppeneinwirkung genannt wurde,

Digitized by Google

deren Rolle in Zersetzungen öfters in den Vordergrund tritt, und worin schon jetzt eine gewisse Gesetzmässigkeit ersichtlich ist.

Methylformamid $\left(HC\begin{matrix}O\\NHCH_3\end{matrix}\right)$. Linnemann. W. B. LX. (2) 44.

Sp. 190° bei 0,14; 180—185° (Gautier. B. B. II. 105). S. g. 1,011 bei 19°.

Bildet sich aus ameisensaurem Methylamin durch Hitze, während es vermittelst Kali wieder in den ursprünglichen Körper übergeführt wird. (Siehe auch Chapmann Smith. P. M. 1869.)

Diformamid $\left(\begin{matrix}HC\overset{O}{}\\NC\underset{H}{O}\end{matrix}\right)$ Gautier. C. r. LXVII. 349. 804.

Nur beiläufig angeführt. Scheint sich durch Hitze in Kohlenoxyd und Formamid umzuwandeln.

B. Nitroformendisulfonsäure $\left(HC\begin{matrix}NO_2\\(SO_3H)_2\end{matrix}\right)$ Rathke. A. C. CLXI. 149.

Dreibasische Säure, deren Kaliumsalz sich vermittelst schwefligsaurem Kali in Methintrisulfonsäure umwandelt:

$$HC\begin{matrix}NO_2\\(SO_3K)_2\end{matrix} + SO_3K_2 = HC(SO_3K)_3 + KNO_2$$

(Krause. A. C. CLXVII. 219).

Wahrscheinlich ist, dass diese Säure vier ersetzbare Wasserstoffatome enthält.

---

6. Sechste Gruppe $HC(\overset{'''}{R})$, worin sich der Kohlenstoff dreiatomigen Elementen angelegt hat, somit $HCN\begin{matrix}\overset{''}{N}(X)\\\overset{''}{N}(X)\\\overset{''}{N}(X)\end{matrix}$, $HC\begin{matrix}\overset{''}{N}(X)\\\overset{'}{N}(X)\end{matrix}$ oder HCN.

Cyanwasserstoff (NCH) Scheele. Op. 11. 48. Nach Höfer (Hist. de la Chim.) jedoch schon den Egyptern bekannt.

Digitized by Google

Physikalische Beschaffenheit. D. 0,9476 (Rechnung 0,9342) (Gay-Lussac. A. P. (1) LXXVII. 128; XCV. 136). Nach Gautier (A. P. (4) XVII. 115) ist sie bei niederen Temperaturen merklich höher als der berechnete Werth, nähert sich diesem, tritt an ihn sogar bei stärkerer Hitze zurück. Sp. 26°,5 (Gay-Lussac) 26°,1 (Gautier). S. 0,7058 bei 7°, 0,6969 bei 18°. Latente Dampfwärme 5700 (Berthelot. C. r. LXXIII. 448). Dampfspannung bei 7° 0,36982 (Bussy. Buignet. A. P. (4) III. 231). Brechungsindex bei 17° D. 1,263. (desgl.). Sm. — 15° (Gay-Lussac) — 14° (Gautier).

Chemisches Verhalten. Beziehung zum Methan. Cyanwasserstoff bildet sich hieraus, wenn es mit Ammoniak gemischt theilweise Oxydation erfährt:

$$HCH_3 + H_3N + (O)_3 = 3H_2O + HCN.$$

Hierneben stellt sich die Bildung aus der nämlichen Base und Kohlenstoff durch Hitze:

$C + NH_3 = NCH + H_2$ (Kuhlmann. A. C. XXXVIII. 62).

Umgekehrt erhielt Berthelot bei Reduction des Cyanwasserstoffs vermittelst Jodwasserstoff Ammoniak und Methan (A. P. (4) XX. 503):

$$HCN + 3H_2 = HCH_3 + H_3N.$$

Beziehung zum Methylamin. Tollens erhielt bei theilweiser Oxydation von Methylamin Cyanwasserstoff:

$H_3C.NH_2 + O_2 = HCN + 2H_2O$ (Z. f. Ch. 1866. 516).

Das umgekehrte, Methylaminbildung durch Reduction von Cyanwasserstoff, wurde von Mendius vermittelst Wasserstoff in stat. nasc. (A. C. CXXI. 129; Linnemann. A. C. CXLV. 38), von Debus durch Wasserstoff als solches vermittelst Platinschwamm bewirkt (Chem. Soc. J. (2) I. 249). Es lässt sich annehmen, dass auch Berthelot bei Reduction durch Jodwasserstoff in erster Linie Methylamin erhielt, da dieser Körper durch die nämliche Reaction in Methan und Ammoniak zerfällt. Es sei bemerkt, dass immerhin noch ein Zwischenglied fehlt:

$$HC \equiv N,\ H_2C = NH,\ H_3CNH_2,\ H_3CH + HNH_2.$$

Digitized by Google

Es ist der zweite Körper, das Methylenimid, der jedenfalls in nächster Beziehung zum Hexamethylenamin steht.

Beziehung zum dreifach halogenisirten Methan. Cloëz erhielt vermittelst Ammoniak aus Chloroform oder Bromoform Cyanwasserstoff (C. r. XLVI. 344), welche Reaction durch die Anwesenheit von Kali sehr erleichtert wird (Hofmann). Wichtig ist es hier zu bemerken, dass man wohl statt Cyanwasserstoff hier in erster Linie das Triamid: $HC\overset{NH_2}{\underset{NH_2}{NH_2}}$ erwarten würde, gemäss der Einwirkung von Chlormethyl auf Ammoniak; nachher wird hierauf eingegangen werden:

$$H_3CCl + NH_3 = HCl + H_3C.NH_2$$

$$HC\overset{Cl}{\underset{Cl}{Cl}} + (NH_3)_3 = HC\overset{NH_2}{\underset{NH_2}{NH_2}} = 2NH_3 + HCN.$$

Die umgekehrte Reaction ist vielleicht in Händen von Berthelot vermittelst Jodwasserstoff vor sich gegangen:

$$HCN + 3JH = HCJ_3 + H_3N.$$

Beziehung zu Ameisensäure und Formamid. Wie Ammoniumformiat durch Wasserentziehung Formamid bildet, kann dieser Körper durch nochmaligen Verlust eines Wassermoleküls Cyanwasserstoff bilden:

$$HC\overset{O}{\underset{NH_2}{}} = H_2O + HCN.$$

So erhielt schon Döbereiner letzteren Körper durch einfaches Erhitzen von Ammoniumformiat, Hofmann vermittelst Phosphorsäureanhydrid das nämliche Product aus Formamid (Chem. Soc. J. (2) I. 72); Linnemann fand gleiches beim Methylformamid (l. c.).

Umgekehrt erfolgt die Wasseraufnahme von Cyanwasserstoff vermittelst Salzsäure (Pelouze. A. C. (2) XLVIII. 395) oder Alkalien zum ursprünglichen Ammoniaksalz.

Berthelot (C. r. LXXIII. 448) that in dieser Hinsicht thermische Beobachtungen. Die Zersetzung

$$HCN + ClH + (H_2O)_2 = HCO_2H + NH_4Cl$$

Digitized by Google

lieferte 10900 cal., woraus sich für folgende Bildungsweise ergiebt: N + C + H = — 37700 (flüssiger Cyanwasserstoff als Product); NC + H = — 2400 (ebenfalls); schliesslich würde die Bildung von Wasser und Cyanwasserstoff (beide in Dampf) aus Ammoniumformiat 36000 Calorien fordern.

Molekularverbindungen des Cyanwasserstoffs.

Verhalten zum Wasser. Das Gesammtverhalten zum Wasser stellt sich wieder demjenigen des Methylalkohols und der Ameisensäure zur Seite. Es findet Bindung statt, wobei jedoch das Product der Dissociation unterliegt. Besonders wichtig ist hier dieser Vorgang, weil Producte chemischer Einwirkung von Wasser auf Cyanwasserstoff: Formamid, ameisensaures Ammon, als existenzfähige Verbindungen bekannt sind; diese Körper treten jedoch nicht auf; es ist keine Reaction, worin die dreifache Bindung des Stickstoffs am Kohlenstoff eine Rolle spielt, sondern bis jetzt noch unbekannte Affinitäten ihre Wirkung äussern.

Wasser und Cyanwasserstoff mischen sich in jedem Verhältniss, es tritt anfangs dabei Wärmeabsorption ein, bei überschüssigem Wasser jedoch schliesslich Wärmebildung, deren Totalmenge Berthelot auf 400 Cal. bestimmte (l. c.). Bussy, Buignet (A. P. (4) III. 231) bestimmten die anfangs eintretende Wärmeabsorption, wenigstens Temperaturerniedrigung, und fanden dafür ein Maximum bei Mischung von 2NCH und $3H_2O$ (gerade gleiche Gewichtstheile); diese Absorption erschwächte, wenn die Mischung in der Kälte stattfand. Als zweiter Nachweis von eingetretener chemischen Reaction war die Dampfspannung des Gemisches bedeutend kleiner als die Summe derjenigen, welche den Theilen angehörte (Bussy, Buignet. l. c.). Merkwürdigerweise war diese Wärmeaufnahme von Contraction begleitet, die gerade gleichzeitig das Maximum erreichte. Die bestimmten Brechungsindices waren dem Landolt'schen Gesetze gemäss diejenigen, welche sich durch Rechnung ergaben (Bussy, Buignet. l. c.). Schliesslich bestimmte Gautier (A. P. (4) XVII. 103) die Schmelzpunkte von verschiedenen

Digitized by Google

Mischungen, kam jedoch nicht zu einer bestimmten Verbindung. Die Linie, welche die Gesammtergebnisse darstellte, führte zur Annahme von Maxima für die Verbindungen $NCH + H_2O$ und $NCH + 2H_2O$.

Es sei hier bemerkt, dass beim Zusammenkommen von Wasser und Cyanwasserstoff wahrscheinlich neben Bindung auch Zersetzung vor sich geht; schon die Dampfdichte in niederen Temperaturen zeigt, dass der Cyanwasserstoff Neigung zu Polymerisation zeigt; es könnte die Loslösung dieser unter sich gebundenen Molekeln sein, die hier die specielle Art des Vorgangs bedingt; nachher wird noch hierauf zurückgekommen werden.

NCH.ClH. Millon. C. r. LIII. 842.

Krystallinischer Körper, aus Chlor- und Cyanwasserstoff gebildet (Gautier. A. P. (4) XVII. 129). Es zersetzt sich schon theilweise bei gewöhnlicher Temperatur ganz durch Wasser, wobei dann immer secundär wahrscheinlich Ameisensäure und Ammon auftritt. Es scheint sich mit Platinchlorid verbinden zu können.

$(NCH)_2(BrH)_3$. Gal. A. C. CXXXVIII. 36.

Ebenfalls durch Zusammenbringen der beiden Körper erhalten. Es ist stabiler, als obige Verbindung, zersetzt sich nicht an und für sich, wohl aber mit Wasser. Erst bei 100° nimmt es Dampfform an (Gautier. A. P. (4) XVII. 141).

(NCH).JH. Gautier. l. c.

Ebenfalls durch directe Vereinigung erhalten, ist es noch bei 300—400° existenzfähig, erleidet auch in Wasser nicht sofort Zersetzung. Mit Silbernitrat und Platinchlorid scheint es Verbindungen einzugehen.

Gautier (l. c.) glaubt auch aus obigem Salzsäureadditionsproduct und Schwefelsäure eine Verbindung des letzteren Körpers mit Cyanwasserstoff erhalten zu haben.

$(NCH)_2TiCl_4$. Wöhler. A. C. LXXIII. 226.

Unter 100° flüchtiger Körper aus Cyanwasserstoff und Chlortitan erhalten. Zersetzt sich mit Wasser unter Neubildung

Digitized by Google

der beiden Theile. Bei Hitze zerfällt es in Stickstofftitan und Kohlenstoff.

$(NCH)_2 Sn Cl_4$. Millon. l. c.

Entsteht ganz wie oben als leicht flüchtiger Körper, der von Wasser zersetzt wird. Verbindet sich mit Ammoniak (Klein. A. C. LXXIV. 85).

$(NCH)_3 Sb Cl_5$. Klein. l. c.

Verhält sich ganz wie obige Verbindung.

$(NCH_2)Fe Cl_3$. Klein. l. c.

Sm. 100°. Bildet sich durch Zusammenbringen der Bestandtheile; wird von Wasser zersetzt und verbindet sich mit Ammoniak.

Bussy und Buignet untersuchten schliesslich das Verhalten des Cyanwasserstoffs gegen Salze im Allgemeinen (l. c.). Quecksilberchlorid wirkt an und für sich nicht auf Cyanwasserstoff ein, Wasserzusatz führt jedoch eine starke Wärmeentwicklung herbei; die entstandene Flüssigkeit hält die Säure kräftig zurück, hat einen höheren Siedepunkt erhalten, verliert jedoch über Kalk sämmtlichen Cyanwasserstoff. Dies scheint wohl ein Beweis für die schon besprochene Zersetzung, welche Wasser beim Zusammenbringen mit Blausäure herbeiführt. Quecksilberchlorür wird von Cyanwasserstofflösung unter Ausscheidung von Metall in Chlorid verwandelt. Wie schon angeführt, wurde die Dampfspannung von Cyanwasserstofflösung durch Quecksilberchlorid bedeutend herabgedrückt; viele Salze führten gleiches herbei, einzelne (Chlorcalcium) jedoch gerade umgekehrt, veranlassen eine Trennung von Wasser und Säure, somit Dampfdruckerhöhung, sogar schichtweise Trennung der gemischten Körper.

Formodiamin $\left(HC\begin{matrix}NH\\NH_2\end{matrix}\right)$. Gautier. l. c.

Die Salzsäureverbindung dieser Base: $H_4CN_2 . HCl$ erhielt Gautier durch Einwirkung von Wasser auf salzsauren Cyanwasserstoff: $NCH.HCl$.

Die freie Base ist nicht existenzfähig, zerfällt sofort:

$$HC\begin{matrix}NH\\NH_2\end{matrix} + 2H_2O = HCO_2H + 2NH_3$$

Digitized by Google

Das Salz würde in höherer Temperatur Methylamin liefern. Es lassen sich diese Thatsachen schwierig deuten. Ein gleich zusammengesetzter Körper, von Wichelhaus (B. B. III. 2) auf anderm Wege erhalten, unterlag an und für sich keiner Zersetzung und gab eine Verbindung mit zwei Molekülen Salzsäure.

Isuretin $\left(HC\begin{matrix}NH\\NH.OH\end{matrix}\right)$ Lossen, Schifferdecker. A. C. Suppl. VI. 220.

Sm. 102—105°. Wie sich obige Base durch Ammoniakaddition an Cyanwasserstoff gebildet denken lässt:

$$HC \equiv N + NH_3 = HC\begin{matrix}NH\\NH_2\end{matrix}$$

entsteht dieser Körper vermittelst Hydroxylamin direct aus obengenannter Verbindung:

$$HC \equiv N + NH_2OH = HC\begin{matrix}NH\\NH.OH.\end{matrix}$$

Er verhält sich als starke einsäurige Base.

Methylnitrolsäure $\left(HC\begin{matrix}NOH\\NO_2\end{matrix}\right)$ Meyer. B. B. VI. 1495.

Sm. 64° (Tscherniak. B. B. VII. 114). Bildet sich aus Nitromethan und salpetriger Säure:

$$HC\begin{matrix}NO_2\\H_2\end{matrix} + ONOH = HC\begin{matrix}NO_2\\NOH.\end{matrix}$$

Seine Zersetzung, die sogar schon beim Schmelzpunkt eintritt, führt durch innere Oxydation zur Bildung von Ameisensäure:

$$2HC\left(\begin{matrix}NO_2\\NOH\end{matrix}\right) = 2HCO_2H + NO_2 + (N)_3.$$

Auch durch Schwefelsäure wird eine ähnliche Umwandlung vermittelt:

$$HC\begin{matrix}NO_2\\NOH\end{matrix} = HCO_2H + N_2O$$

Die Salze von der Gesammtformel $HC\begin{matrix}NO_2\\NOM\end{matrix}$ sind gefärbt.

Die saure Natur dieses Körpers lässt sich auf frühere Betrachtungen zurückführen. Die negative Nitrogruppe, welche beim Nitromethan seinen Charakter dem Kohlenstoff überträgt,

Digitized by Google

hat jetzt denselben durch Kohlenstoff und Stickstoff dem Sauerstoff mitgetheilt, als wäre diese negative Natur eine bestimmte Bewegungsart, die sich durch fortwährendes Zusammenstossen übertragen lässt.

Nitroform $\begin{pmatrix} NO_2 \\ HCNO_2 \\ NO_2 \end{pmatrix}$ Schischkoff. C. r. XLV. 144.

Sm. 15°. Zersetzt sich bei 100°. Wird durch Reduction in Cyanwasserstoff übergeführt (Meyer, Locher. B. B. VIII. 215).

Wichtig ist diese sofortige Blausäurebildung; bei der einfachen Reduction, wie sie die Nitrogruppe im Nitromethan erfuhr, entsteht daraus einfach die Amidgruppe; der ähnliche Vorgang würde hier zum dreifachen Amid: $HC(NH_2)_3$ führen. Die Nichtbildung dieses Körpers deutet, wie auch schon früher bemerkt, auf einen neuen Schluss betreffs Gruppeneinwirkung hin. Ganz wie zwei Hydroxylgruppen eine gewisse Neigung zeigen, unter Wasserausscheidung zusammenzufallen, haben zwei am nämlichen Kohlenstoffatom gebundene Amidgruppen die Fähigkeit, unter Ammoniakausscheidung Imidbildung herbeizuführen:

$$(\overset{''}{X})C\overset{OH}{OH} = (\overset{''}{X})CO + H_2O \quad . \quad (\overset{''}{X})C\overset{NH_2}{NH_2} = (\overset{''}{X})CNH + NH_3$$

Wo bei Anwesenheit dreier Hydroxylgruppen die bivalente Natur des Sauerstoffs das Aufhören einer derartigen Reaction im ersten Stadium bedingt, führt die Trivalenz des Stickstoffs zu einer zweifachen Umwandlung, wenn sich drei Amidgruppen an denselben Kohlenstoff angelegt haben:

$$(\overset{'}{X})C\overset{OH}{OH}\overset{OH}{OH} = (\overset{'}{X})C\overset{O}{OH} + H_2O \quad (1)\ (\overset{'}{X})C\overset{NH_2}{NH_2}\overset{NH_2}{NH_2} = (\overset{'}{X})C\overset{NH}{NH_2} + NH_3$$

$$(2)\ (\overset{'}{X})C\overset{NH}{NH_2} = (\overset{'}{X})CN.$$

Derartig war die Reaction, welche die Bildung von Cyanwasserstoff aus Nitroform veranlasste. Derartig war ebenfalls die Zersetzung, welche Wichelhaus dem Körper $HC\overset{NH}{NH_2}$ gab, als er $HC(NH_2)_3$ zu erhalten suchte.

Digitized by Google

V. Carbonderivate, $\overset{''''}{(R)}$ C.

In diese Gruppe reihen sich schliesslich diejenigen der Methanderivate, welche sich vom ursprünglichen Körper durch Ersetzung der sämmtlichen Wasserstoffatome herleiten lassen. Die Eintheilung, wodurch diese ausgedehnte Reihe übersichtlich wird, lässt sich auf das früher gewählte Princip zurückführen, stützt sich somit ganz auf die Natur der am Kohlenstoff gebundenen Gruppen; in erster Linie stellen sich:

A. Diejenigen Glieder, worin sämmtliche Kohlenstoffvalenzen sich einatomigen Elementen angelegt haben:

1. CCl_4 **(Chlorkohlenstoff).** Regnault. A. P. (2) LXXI. 377.

Physikalische Beschaffenheit. D. 5,245 — 5,415 (Rechnung 5,328) Sp. 78° (Regnault) 78°,1 bei 0,7483 Mr. (Pierre A. P. (3) XXXIII. 199). Die Dampfspannung (F) gab Regnault durch die Formel:

$$F = 12{,}0962331 - 9{,}137518\,\alpha^{t+20^0} - 1{,}967489\,\beta^{t+20^0}$$
$$(l.\alpha = 1{,}999712;\ l.\beta = 1{,}994978),$$

die Wärmecapacität durch $0{,}198\,t + 0{,}00009064\,t^2$, während Hirn $0{,}1902982\,t + 0{,}0_{(8)}3288252\,t^2 - 0{,}0_{(5)}19397\,t^3 + 0{,}0_{(8)}52\,t^4$ fand (A. P. (4) X. 63). Troost und Hautefeuille fanden die Zusammendrückbarkeit bei Druckänderung von $^1/_2$ auf 1 Atm. um 1,38 und 1,367 Proc. höher bei resp. 100° und 180°, als die dem Boyle'schen Gesetze entsprechenden Werthe; der Ausdehnungscoëfficient ergab sich als 0,0047 (100° — 125°) und 0,00414 (125° — 180°) (C. r. LXXXIII. 333). Für diejenige des flüssigen Körpers fand Pierre (l. c.) $0{,}0011838443 + 0{,}0_{(5)}18065\,t + 0{,}0_{(8)}78\,t^2$, Hirn (l. c.) $0{,}0010671883 + 0{,}0_{(8)}35651\,t + 0{,}0_{(7)}149\,t^2$. S. 1,599 (Regnault) 1,6298 (Pierre, Hirn). Sm. — 24°73 (Regnault). Brechungsindex A 1,45789; B 1,46753; G 1,4729 (Haagen. P. A. CXXXI. 117).

Chemisches Verhalten. Bildet sich aus Chloroform und Chlor, somit ebenfalls aus den niedriger gechlorten Methanderivaten (Regnault. l. c.). Umgekehrt findet bei Reduction

Digitized by Google

Rückbildung statt, durch Natriumamalgam zu Chloroform und Chlormethylen (Regnault), ebenfalls durch Zink und Salzsäure (Geuther. A. C. CVII. 212), während Jodkalium, Kupfer und Wasser sogar Methanbildung herbeiführen (Berthelot. A. P. (3) LI. 48).

2. CCl_3Br. Paterno. Gazz. chim. ital. 1871. 593.

Sp. 104°,3 (Paterno) 103° — 104° bei 0,751 Mr. (Friedel, Sylva. S. C. (2) XVII. 538). S. 2,058 bei 0°; 2,017 bei 19°; 1,842 bei 99°,8 (Paterno) 2,06 bei 0°; 2,016 bei 21° (Friedel).

Es bildet sich aus Chloroform und Brom; zersetzt sich allmählig unter Bromausscheidung.

3. CCl_2Br_2 und $CClBr_3$ scheinen Paterno (l. c.) und Bolas, Groves (Chem. Soc. J. (2) IX. 713) bei Einwirkung von Brom auf Chloroform ebenfalls erhalten zu haben.

4. CBr_4 **(Bromkohlenstoff).** Bolas, Groves. Chem. Soc. J. (2) VIII. 161; IX. 713.

Die Dampfspannung wurde bei verschiedenen Temperaturen beobachtet; schon bei 160° findet Bromausscheidung statt, während bei 189°,5 der Gesammtdruck der Zersetzungsproducte 1 Atm. erreicht hat. Sm. 91°.

Es bildet sich aus Bromo- und Jodoform durch Brom, in geringer Menge ebenfalls aus Chloroform; Antimon und Jod erleichtern die Reaction; in der nämlichen Weise wirkt Zusatz von Kalilauge (Habermann. A. C. CLXVII. 174). Schliesslich entsteht es durch doppelten Umtausch des Chlorkohlenstoffs mit Bromverbindungen derjenigen Metalle, welche ein niederes Atomgewicht haben (Gustavson. A. C. CLXXII. 173).

Durch Reduction vermittelst Natriumamalgam findet wieder Rückbildung von Bromoform und Brommethylen statt, merkwürdigerweise führt auch Ammoniak diese Umbildung herbei.

5. CJ_4 **(Jodkohlenstoff).** Gustavson. A. C. CLXXII. 173.

S. 4,32 bei 20°,2; K. regulär (Jerofeief, Friedel. S. C. XXI. 482).

Bildet sich vermittelst Jodaluminium aus Chlorkohlenstoff.

Digitized by Google

Die Zersetzbarkeit, welcher sämmtliche organische Jodverbindungen unterliegen, ist hier besonders ausgeprägt und führt zum gänzlichen Zerfallen in Jod und Kohlenstoff. Wasser ist schon im Stande, die Rückbildung in Jodoform herbeizuführen; dasselbe bewirkt selbstverständlich auch Jodwasserstoff. Chlor und Brom ersetzen sämmtliches Jod unter Bildung von resp. Chlor- und Bromkohlenstoff.

Betrachtungen über die Halogenderivate.

Aeusserst merkwürdig ist in diesen Körpern das veränderte Verhalten des Kohlenstoffs, nachdem seine sämmtlichen Valenzen durch Halogene gesättigt sind. Die bestimmt negative Natur, die genanntes Element hierdurch erhalten hat, führt nicht nur zu einer viel leichteren Zersetzbarkeit der genannten Producte, sondern auch zu einer ganz anderen Zersetzungsweise: der Chlorobrom- und der Bromkohlenstoff verlieren schon bei gewöhnlicher Temperatur oder etwas darüber das Brom, während z. B. Bromoform dazu gänzlich unfähig war; das Brom haftet im ersten Falle dem Kohlenstoff an, wie Jod im Jodmethyl; die Zersetzbarkeit des Jodkohlenstoffs schliesslich lässt diejenige des Jodmethyls weit hinter sich zurück. Sodann aber ist die geänderte Zersetzungsweise höchst auffällig, und darauf zurückführbar, dass mit der grössten Leichtigkeit Wasserstoff statt der Halogene eintritt, in der Weise, dass sogar Wasser die Reduction vom Jodkohlenstoff zu Jodoform herbeiführt, während Ammoniak die entsprechende Umwandlung beim Bromkohlenstoff bewirkt.

Hierauf beziehen sich ebenfalls die Ergebnisse des Siedepunktsvergleiches folgender Verbindungen: H_4C — permanent; H_3CCl — 20°; H_2CCl_2 — 40°,5; $HCCl_3$ — 62°; CCl_4 — 77°; das zuerst eintretende Chloratom erhöht den Siedepunkt wenigstens um 80°, das zweite um 60°, das dritte um 22°, das vierte um 15°; nachdem somit die negative Natur der Gruppe, woran das ersetzte Wasserstoffatom gebunden ist, schärfer hervortritt, führt die Ersetzung eine geringere Siedepunkts-

Digitized by Google

änderung herbei. Henry erkannte die allgemeine Gültigkeit (B. B. VI. 734) dieses Satzes, der sich hier noch weiter verfolgen lässt. Bei Einführung von Brom in Chloro- oder Bromoform steigt der Siedepunkt um etwa 44°, während derselbe von Methan auf Brommethyl wenigstens um 113° wächst, somit auch der Siedepunktsunterschied zwischen letzterem Körper und Bromoform (149°) weit mehr als das Doppelte von 44° ist.

Schliesslich sei hier noch der an diesen Verbindungen bestätigten Regelmässigkeit Erwähnung gethan (Gustavson. l. c.), dass Chlor sich durch Brom und Jod vermittelst Halogenverbindungen der leichten Metalle ersetzen lässt, und das Umgekehrte von denjenigen der Schwer-Metalle herbeigeführt wird. In Anschluss hieran sei bemerkt, dass die von Paterno, Bolas und Groves beobachtete Umwandlung von Chloroform in die Körper CCl_2Br_2 und $CClBr_3$, sogar in Bromkohlenstoff, wohl nicht als Ersetzung von Chlor vermittelst Brom zu betrachten ist, dass hierbei vielmehr die entstandene Bromwasserstoffsäure eine obigen Ergebnissen gemässe Rolle spielt, somit diese Reaction in folgender Weise zu deuten ist:

$$HCCl_3 + Br_2 = BrCCl_3 + BrH = Br_2CCl_2 + ClH \text{ u. s. w.}$$

B. In einer zweiten Gruppe stellen sich diejenigen Carbonderivate zusammen, worin sich der Kohlenstoff theilweise oder ganz zweiatomigen Elementen angelegt hat; dieselbe zerfällt somit in vier Unterabtheilungen, jenachdem eins, zwei, drei oder vier Kohlenstoffvalenzen in dieser Weise gebunden sind:

a. Carbonderivate, worin der Kohlenstoff einfach durch ein zweiatomiges Element gebunden ist. Schema: $C\begin{cases} O(\overset{'}{X}) \\ Cl_3 \end{cases}$.

1. $C\begin{cases} OCCl_3 \\ Cl_3 \end{cases}$ **(Perchlormethyläther).** Regnault. A. P. (2) LXXI. 396.

S. 1,594. Bildet sich durch Einwirkung von Chlor auf

Digitized by Google

vierfach gechlortes Methyloxyd; scheint bei weiterer Chlorirung in Chlorkohlenstoff (CCl_4) zu zerfallen; ob dabei etwa Perchlormethylalkohol $\left(C\begin{matrix}O\,Cl\\Cl_3\end{matrix}\right)$ entsteht, ist nicht angegeben.

2. $C\begin{matrix}S\,Cl\\Cl_3\end{matrix}$ **(Perchlormethylmercaptan).** Rathke. B. B. III. 858.

Zersetzt sich in der Hitze nach der Gleichung:

$$Cl_3CSCl = CCl_4 + S.$$

3. $C\begin{matrix}S\,O_2\,Cl\\Cl_3\end{matrix}$ **(Perchlormethylsulfonchlorid).** Berzelius, Marcet. Gilbert's Ann. XLVIII. 161.

D. 7,43 (Kolbe. A. C. LIV. 145) (Rechnung 7,543). Sp. 170°. Sm. 135°.

Bildet sich durch Oxydation des Perchlormethylmercaptans (Rathke. l. c.), zersetzt sich in der Hitze ganz wie dieser Körper gemäss der Gleichung:

$$Cl_3CSO_2Cl = CCl_4 + SO_2.$$

Auch die Verbindung $Cl_3C.SO_2Br$ wurde von Kolbe (l. c.), $Br_3C.SO_2Br$ von Berthelot (A. P. (3) LIII. 145) (Sp. 150—200°) erhalten.

4. $C\begin{matrix}S\,O_2\,H\\Cl_3\end{matrix}$. Kolbe. l. c.

Aus obigem Chlorid durch Reduction (schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, Zinnchlorür oder Wasserstoff in stat. nasc.; siehe auch Löw. Z. f. Ch. V. 82) als krystallinischer Körper erhalten, ist es seiner Natur nach nicht bestimmt festgestellt; von Kolbe zwar als Säure betrachtet, erhielt erst Löw bestimmte Salze. Von Chlor und Brom wird es in die oben angeführten Verbindungen verwandelt; von Salpetersäure in ein Nitroproduct, vielleicht $Cl_3C.SO_2NO_2$, da es wenigstens zu Methylmercaptan reducirt wird. Vermittelst Kali findet eine merkwürdige Umwandlung statt, durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$Cl_3C.SO_2H + (KOH)_2 = HCl_2CO_3K + KCl + H_2O.$$

Das ganze Verhalten, besonders letztere Zersetzung, deutet auf

Digitized by Google

die mögliche Bildung eines Isomeren $HCl_2C.SO_2Cl$ bei Reduction des Perchlorids hin.

5. $C\begin{matrix}SO_3H\\Cl_3\end{matrix}$ **(Trichlormethylsulfonsäure).** Kolbe. l. c.

Sp. 160° (unter Zersetzung). Sm. 130°. Starke Säure, deren Salze sich aus dem Chlorid $Cl_3C.SO_2Cl$ durch Alkalien bilden:

$$Cl_3C.SO_2Cl + MOH = Cl_3C.SO_3H + MCl.$$

Von Wasserstoff in stat. nasc. wird es zur Bichlormethylsulfonsäure reducirt.

Die Salze des entsprechenden Bromderivates wurden wahrscheinlich von Berthelot aus dem angeführten Körper $Br_3C.SO_2Br$ erhalten (l. c.).

6. $C\begin{matrix}SCCl_3\\Cl_3\end{matrix}$ **(Perchlorschwefelmethyl).** Riche. C. r. XXXIX. 910.

Bildet sich aus dem vierfach gechlorten Schwefelmethyl vermittelst Chlor; weitere Chlorirung führt zur Bildung von Chlorkohlenstoff (CCl_4) vielleicht neben Perchlormethylmercaptan.

b. Carbonderivate, worin der Kohlenstoff mit zwei Valenzen an zweiatomigen Elementen gebunden ist. Schema: $C\begin{matrix}O(X)\\O(X)\\Cl_2\end{matrix}$ und $C\begin{matrix}O\\Cl_2\end{matrix}$.

1. CO **(Kohlenoxyd).** Priestley.

Dieser Körper ist in erster Linie hierherzuzählen als Repräsentant des besonderen Falles, worin ausser doppelter Bindung am bivalenten Sauerstoff der Kohlenstoff nichts weiteres trägt.

Physikalische Beschaffenheit. D. 0,9409 (Clément Desormes) 0,96779 (Wrede. Handw. Buch 455) 0,9673 (Regnault. „Relation des expériences etc.") (Rechnung 0,9588). Bis jetzt nicht verflüssigt (Natterer. P. A. XCIV. 436), fand Regnault (l. c.) für das Verhalten dem Druck gegenüber:

Digitized by Google

$\frac{\alpha}{\delta} = \frac{h}{0{,}76}\{1 + 0{,}006033\,(h - 0{,}76) - 0{,}000706\,(h - 0{,}76)^2\}$

worin α die Dichte beim Druck h, δ diejenige bei 0,76 Mr. bezeichnet. Reibungscoëfficient 0,000184 (Meyer. P. A. CXLIII. 14; CXLVIII. 526). S. W. 0,245 (Regnault. C. r. XXXVI. 676). Der Brechungsindex, früher schon von Dulong bestimmt, ist nach Crouillebois C 1,000301; E 1,00035; G 1,000391 (C. r. LXVII. 692). Ueber das Spectrum siehe Lielegg. W. B. LVI. (2) 24; LVII. (2) 593; Watts. P. M. (4) XXXIV. 437; Wüllner. P. A. CXLIV. 481.

Absorptionscoëfficient für Wasser: $0{,}032874 - 0{,}00081632\,t + 0{,}0_{(4)}16421\,t^2$ (Bunsen. A. C. XCIII. 17); für Kohle 6,03 (Wasserstoff 1; Smith. Chem. News. XVIII. 121).

Chemisches Verhalten. *α.* Bildungsweisen.

In erster Linie stellt sich die directe Vereinigung von Kohlenstoff mit Sauerstoff, die sich nach Barreswil bei höherer Temperatur immer unter directer Kohlenoxydbildung vollzieht (J. P. LXII. 298); jedenfalls tritt dieselbe auch bei ungenügender Sauerstoffanwesenheit auf, so beim Erhitzen von Kohlenstoff mit Oxyden, Wasser, Sulfaten (Clément Desormes. Handw. Buch. 453; Bunsen. A. C. LXXXV. 137). Hierzu wäre auch die theilweise Oxydation zu zählen, die beispielsweise bei der Elektrolyse von Methylalkohol zur Kohlenoxydbildung führt (Renard. C. r. LXXX. 236), sowie vielleicht diejenige, welche beim starken Erhitzen des Methans mit Kohlensäure stattfindet (Thénard. C. r. LXXVI. 517), wiewohl sich letzteres auch auf Reduction der Kohlensäure zurückführen liesse. Die Wärme, welche sich bei Vereinigung von Kohlenstoff (Holzkohle) und Sauerstoff zu Kohlenoxyd entwickelt, wurde von Favre und Silbermann auf 2480,62 Cal. berechnet (C. r. XX. 1565).

Die grosse Reihe der anderen hier zu betrachtenden Bildungsweisen des Kohlenoxyds lässt sich auf folgendes Gesammtschema zurückführen:

$$OC\overset{(X)}{H} = OC + (X)H$$

Digitized by Google

Zuerst gehören einige Reactionen hierher, wobei sich die Verbindung $OC\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}$ erwarten lässt; zwar meint Schützenberger (C. r. LXVI. 666; LXX. 1134), dass dieselbe existenzfähig ist, folgende Zersetzungen aber zeigen, dass sie äusserst leicht in Salzsäure und Kohlenoxyd zerfällt, somit obiger Gleichung gemäss, wenn man nur darin Cl statt (X) setzt.

Bei Einwirkung von Schwefeltrioxyd auf Chloroform erhielt Armstrong Kohlenoxyd (B. B. II. 712); da im Allgemeinen erster Körper den Chlorverbindungen zwei Atome Chlor entzieht und dieselben durch Sauerstoff ersetzt, liesse sich hier die oben angeführte Verbindung erwarten, statt deren entstehen jedoch Kohlenoxyd und Salzsäure. Auch die Kohlenoxydbildung aus Chlorphosphor und Ameisensäure lässt sich in dieser Richtung deuten; schliesslich wohl auch diejenige, welche beim Erhitzen von bichlormethylsulfonsaurem Kali vor sich geht und sich wahrscheinlich durch folgende Gleichungen ausdrücken lässt (Kolbe. A. C. LIV. 145):

$$HCl_2C.SO_3K = ClK + HClC\begin{matrix}SO\\OO\end{matrix} = ClK + HClCO + SO_2$$
$$= ClK + HCl + CO + SO_2$$

Aehnliches lässt sich wohl von der entsprechenden Bromverbindung behaupten; dieselbe $\left(OC\begin{matrix}H\\Br\end{matrix}\right)$ versuchte auch Armstrong (l. c.) vermittelst Bromoform und Schwefeltrioxyd darzustellen, erhielt aber ebenfalls nur die Zersetzungsproducte, Kohlenoxyd und Bromwasserstoff. Ganz daneben stellt sich die Beobachtung Hermann's (A. C. XCV. 211), dass bei der Einwirkung von Kali auf Bromoform Kohlenoxyd entsteht, welches sein Auftreten wohl auch der Zwischenbildung des Körpers $OC\begin{matrix}H\\Br\end{matrix}$ verdankt. Dasselbe scheint mit der entsprechenden Jodverbindung der Fall zu sein, da ja Würtz (C. r. XLIII. 478) aus Jodoform und Acetas argenti Kohlenoxyd erhielt.

Digitized by Google

Neben diesen Gliedern der Gruppe $OC\overset{(X)}{H}$, welche sich durch sofortiges Zersetzen auszeichnen, stellen sich andere, die zwar an und für sich existenzfähig, jedoch unter Wirkung von bestimmten Agentien eine ganz analoge Zersetzung erfahren.

Die Ameisensäure wird beispielsweise durch Hitze, vermittelst Platinschwamm (Berthelot. C. r. LIX. 861, 901) und durch wasserentziehende Mittel, wie Schwefelsäure und Jodwasserstoff, in Kohlenoxyd und Wasser zerlegt:

$$OC\overset{OH}{H} = OC + H_2O,$$

dazu ist bestimmt auch die Kohlenoxydbildung zurückzuführen, welche bei Einwirkung von Schwefelsäure, sowie von Jodwasserstoff auf Cyanwasserstoff stattfindet (Fownes. A. C. XLVIII. 38; Berthelot); ebenfalls diejenige, welche bei Einwirkung von Jodwasserstoff auf Ameisensäuremethylester unter gleichzeitiger Bildung von Methan beobachtet wurde (Berthelot). Dieselbe Zwischenbildung der Ameisensäure ist auch bei Zersetzung des Nitromethans durch Schwefelsäure die Ursache der Kohlenoxydentwicklung (Preibisch, Meyer. l. c.).

An die Seite der Ameisensäurezersetzung stellt sich dann diejenige ihrer Salze und Ester:

$$OC\overset{OM}{H} = OC + MOH.$$

So erhielt Berthelot (A. P. (3) LIII. 75) beim Erhitzen des Barytsalzes Kohlenoxyd, wobei die früher entwickelte Zersetzungsgleichung:

$$\frac{d.Y}{d.t} = c(P - Y)$$

geprüft wurde. Heintz beobachtete aus derselben Verbindung dasselbe Product bei Einwirkung von Chlorschwefel (P. A. XCVIII. 458). Volhardt schliesslich erhielt beim Erhitzen von Ameisensäuremethylester Kohlenoxyd, wahrscheinlich

Digitized by Google

unter gleichzeitiger Bildung von Methylalkohol (A. C. CLXXVI. 128):

$$OC\begin{matrix}OCH_3\\H\end{matrix} = OC + HOCH_3$$

In letzter Linie stellt sich die Zersetzung des Formamids in der Hitze (Berend. A. C. CXXVIII. 335), welche einerseits obigem Schema gemäss zur Kohlenoxydbildung führt:

$$OC\begin{matrix}NH_2\\H\end{matrix} = OC + NH_3$$

anderseits unter Abspaltung von Cyanwasserstoff vor sich geht:

$$OC\begin{matrix}NH_2\\H\end{matrix} = H_2O + NCH.$$

β. Zersetzung und Umwandlung.

Die Spaltung des Kohlenoxyds in die beiden Elemente scheint erst in sehr hoher Temperatur vor sich zu gehen. Vergebens wurde es von Buff und Hofmann durch elektrisches Glühen versucht (A. C. CXIII. 129). Deville erzielte dieselbe (C. r. LIX. 873; LX. 317) durch Hitze; Berthelot, Thénard und Brodie wahrscheinlich ebenfalls durch den elektrischen Funken (C. r. LXXVI. 517; P. R. XXI. 245). Dabei entsteht eine Reihe Condensationsproducte, nach Brodie Glieder einer Gruppe von der Gesammtformel:

$$C + n(CO).$$

Fast ebenso schwierig erfolgt die Reduction: Jodwasserstoff ist dazu unfähig (Berthelot); Brodie erreichte jedoch vollständige Rückbildung zu Methan vermittelst des elektrischen Funkens in einer Wasserstoffatmosphäre (P. R. XXI. 245). Nicht unwahrscheinlich verdankt die Methanbildung beim Erhitzen der ameisensauren Salze (Berthelot. A. P. (3) LIII. 75) theilweise wenigstens die Reduction des entstandenen Kohlenoxyds durch ebenfalls gebildeten Wasserstoff; wenigstens liess sich dieselbe vermittelst Schwefelwasserstoff und Eisen oder Phosphorwasserstoff (A. P. (3) LIII. 69) herbeiführen.

Digitized by Google

Hieran schliesst sich die Additionsfähigkeit des Kohlenoxyds:

1. Bildung von Ameisensäure. Das Kohlenoxyd kann sich direct an Kalihydrat anlegen unter Bildung von ameisensaurem Kali (Berthelot. A. P. (3) LXI. 463); die Einwirkung wird von Wärmeentwicklung begleitet: 11,700 Cal. (mit Natron; A. P. (5) V. 316).

2. Verbindung mit Kupferchlorür. Leblanc fand zuerst (C. r. XXX. 483), dass sich Kohlenoxyd in Kupferchlorür und -sulfit leicht löst, und im ersten Fall die gelöste Menge derjenigen des vorhandenen Kupfers proportional ist, während sich sämmtliches Gas im luftleeren Raum oder beim Sieden wieder in Freiheit setzt. Nach mehreren Untersuchungen in dieser Richtung (Böttger. A. C. CIX. 351; Bunsen. Gas. Meth. 100) erhielt Berthelot eine bestimmte krystallinische Verbindung (A. P. (3) XLVI. 488), deren Zusammenstellung der freien Zersetzung wegen nicht sicher festgestellt werden konnte $\left(\text{etwa } 4(Cu_2Cl_2)3(CO)7(H_2O) \text{ oder } (Cu_2Cl_2)(CO)(H_2O)\right)$.

3. Verbindungen mit Platinchlorür. Schützenberger erhielt bei gleichzeitiger Einwirkung von Chlor und Kohlenoxyd auf Platin drei Producte:

$$OC(PtCl_2) \text{ Sm. } 194^0; \quad (OC)_3(PtCl_2)_2 \text{ Sm. } 130^0;$$
$$(OC)_2(PtCl_2) \text{ Sm. } 142^0$$

(C. r. LXVI. 666; LXX. 1134); beim Erhitzen geht letzteres allmählig in ersteres über unter Verlust von Kohlenoxyd, während umgekehrte Umwandlung durch Zusatz von Kohlenoxyd herbeigeführt wird.

Ob schliesslich die Löslichkeit des Kohlenoxyds in Cyanwasserstoff ebenfalls auf Bildung eines Additionsproducts zurückführbar ist, lässt sich bis jetzt nicht entscheiden (Böttinger. B. B. IX. 1122).

Die Constitution obiger Verbindungen lässt sich in einfacher Weise durch nachstehende Formeln wiedergeben:

$$OC\begin{matrix}\diagup Cu\,Cl \\ \diagdown Cu\,Cl\end{matrix} \quad \text{und} \quad OC\overset{IV}{P}tCl_2.$$

Digitized by Google

Was dabei wichtig erscheinen muss (und hier sei beiläufig auf die Fähigkeit des Kohlenoxyds hingewiesen, sich Kalium anzulegen (Liebig. A. C. XI. 182)), ist die Neigung des Kohlenstoffs im Kohlenoxyd, sich an Metalle zu binden, somit seine negative Natur; wieder eine Folge des anhaftenden Sauerstoffs, deren Einfluss auf den Charakter dieser Verbindung demjenigen in der Ameisensäure und im Nitromethan vollständig gleich ist: sie theilt ihr chemisches Verhalten dem Körper mit, in den sie eintritt.

2. $OCCl_2$ **(Kohlenoxydchlorid).** Davy. P. T. 1812. 144.

Physikalische Beschaffenheit. D. 3,6808 (Davy) 3,4249 (Thomsen) 3,505 (Emmerling, Lengyel. A. C. Suppl. VII. 101) (Rechnung 3,4254). Sp. 8^0,2 bei 756,4. S. 1,432 bei 0^0 1,392 bei 18^0,6 (Emmerling, Lengyel. l. c.).

Chemisches Verhalten. *α.* Bildungsweisen.

Directe Vereinigung von Chlor und Kohlenoxyd zu obiger Verbindung findet unter Einfluss des Sonnenlichts statt (Davy. l. c.; Wilm, Wischin. Z. f. Ch. 1868. 5), und bei Anwesenheit von Platinschwamm (Schützenberger. C. r. LXVI. 666); wenn das Chlor in stat. nasc. dem Kohlenoxyd zugeführt wird, findet ebenfalls Verbindung statt; so entsteht Chlorkohlenoxyd aus siedendem Chlorantimon (Hofmann. A. C. LXX. 139), stark erhitztem Chlorkohlenstoff (Schützenberger. C. r. LXVI. 666), Chlorblei und Chlorsilber (Göbel) beim Zusammenbringen mit Kohlenoxyd; wenn letzteres in stat. nasc., wie z. B. aus Kohlensäure und Kohlenstoff dem Chlor zugeführt wird, findet dasselbe statt (Schiel. Z. f. Ch. VII. 220); treten schliesslich beide in stat. nasc. auf, so wird noch einmal Kohlenoxychlorid gebildet, wie beim Erhitzen von Kohlensäure und Chlorkohlenstoff (Schützenberger l. c.).

Eine zweite Reihe von Bildungsweisen besteht in Ersatz von zwei Chloratomen im Chlorkohlenstoff durch Sauerstoff; Schützenberger erzielte dies vermittelst Zinkoxyd (C. r. LXVI.

Digitized by Google

747) und Schwefeltrioxyd (B. B. II. 556); Gustavson benutzte hierzu Phosphorpentoxyd (B. B. V 30).

In dritter Linie stellt sich als Bildung des Kohlenoxyds Ersatz eines Chlor- und Wasserstoffatoms, somit eines Salzsäuremoleküls im Chloroform. Schon an und für sich ist unter Einfluss des Sonnenlichts letztere Verbindung im Stande, mit Sauerstoff die betreffende Umwandlung zu erfahren:

$$HCCl_3 + O = Cl_2CO + HCl.$$

Daher die Angabe, dass nur reines Chloroform dieser Zersetzung unterliegt; Beimischung von etwa Wasser oder Alkohol zerstört ja das entstandene Product (Schacht. Arch. Pharm. (3) VII. 543). Von zwei Gesichtspunkten aus lässt sich diese Thatsache betrachten: einerseits ist es möglich, dass die Anhäufung der negativen Chloratome im Chloroform das leichte Austreten davon veranlasst, wie dies in einer anderen Reihe von Verbindungen sehr bestimmt hervortrat; anderseits könnte man hier an einfache Oxydation denken, unter Zwischenbildung des Products $Cl_2C\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}$, das sich dann, früheren Bemerkungen entsprechend, unter Salzsäureausscheidung in Kohlenoxychlorid umwandeln würde. Dazu gehört jedenfalls die Bildung des genannten Körpers aus Chloroform vermittelst Chromsäure (Emmerling, Lengyel. l. c.). Schliesslich sei noch hier angeführt, dass schon Serullas (A. P. (2) XXII. 183) bei Einwirkung von Chlor auf feuchtes Jodoform Chlorkohlenoxyd erhielt.

In letzter Linie stellen sich als Bildungsweisen des besprochenen Körpers die Zersetzungen, welche folgende chlorirte Verbindungen in der Hitze erfahren:

Die Salze der Trichlormethylsulfonsäure (Kolbe. A. C. LIV. 145):

$$Cl_3C.SO_3K = ClK + SO_2 + OCCl_2$$

Das Perchlormethyloxyd, dessen Siedepunkt (100°), wie

Digitized by Google

die Dampfdichte ergab, die Zersetzungstemperatur ist (Regnault. A. P. (2) LXXI. 396):

$$Cl_3COCCl_3 = CCl_4 + OCCl_2.$$

Schliesslich die Verbindung von Platinchlorür und Kohlenoxyd (Schützenberger. C. r. LXX. 1134):

$$OCPtCl_2 = Pt + OCCl_2$$

β. Zersetzung und Umwandlung.

Von Metallen (Zink, Zinn, Arsenik und Antimon) wird das Kohlenoxychlorid unter Verlust seines Chlors in Kohlenoxyd verwandelt (Davy. l. c.). Es sei hier auch noch der Verbindung erwähnt, von Butlerow mit Zinkmethyl erhalten (Z. f. Ch. 1863. 484), welche sich mit Wasser unter Kohlenoxyd-, vielleicht auch Methanbildung zersetzt.

$OCBr_2$. Das entsprechende Bromid wurde nur beiläufig von Emmerling, Lengyel (l. c.) als Oxydationsproduct vom Bromoform erwähnt.

3. $SCCl_2$. Kolbe. A. C. XLV. 43; LIV. 147.

Sp. 70° (Kolbe); 67° (Rathke. A. C. CLXVII. 195).

Der Körper, den Kolbe u. A. aus Chlorkohlenstoff und Schwefelwasserstoff erhielt, wurde von Rathke als Mischung betrachtet (auch Gmelin war dieser Ansicht), und nach ihm stellt sich das eigentliche Sulfokohlenchlorid vermittelst Silber- aus Perchlormethylmercaptan dar:

$$Cl_3CSCl + (Ag)_2 = 2AgCl + Cl_2CS.$$

Zweifelsohne hat auch schon Riche diese Verbindung beim Erhitzen des Perchlorschwefelmethyls auf 156°—160° erhalten (C. r. XXXIX. 910), da ja die Dichte des entstehenden Dampfes auf Zerfallen in zwei Moleküle hinwies, und dasselbe wohl ganz demjenigen des Perchlormethyloxyds ähnlich vor sich gehen wird, somit folgender Gleichung gemäss:

$$Cl_3CSCCl_3 = CCl_4 + SCCl_2.$$

4. $S\left(C\begin{matrix}Cl_2\\SCl\end{matrix}\right)_2$. Rathke. l. c. und B. B. V. 799.

Digitized by Google

Flüssigkeit, die sich beim Sieden folgender Gleichung gemäss zersetzt:

$$S_3C_2Cl_6 = 2SCCl_2 + SCl_2.$$

c. Carbonderivate, worin der Kohlenstoff mit drei Valenzen an zweiatomige Elemente gebunden ist. Schema: $C\begin{cases}O(\overset{'}{X})\\O(\overset{'}{X})\\O(\overset{'}{X})\\Cl\end{cases}$ oder $CO(\overset{'}{X})Cl$.

1. $OC\overset{Cl}{OCH_3}$ **(Chlorkohlensäuremethylester).** Dumas, Péligot. A. P. (3) LVIII. 52.

Sp. 73° (Dumas, Péligot) 66°,5—67°,5 (Meyer, Wurster. B. B. VI. 965).

Wurde aus Kohlenoxychlorid und Methylalkohol erhalten:

$$OCCl_2 + HOCH_3 = HCl + OC\overset{Cl}{OCH_3}.$$

Henry meint, dieselbe Verbindung vermittelst Chlor aus Ameisensäuremethylester dargestellt zu haben (B. B. VI. 742); der grösste Theil des Chlors tritt dabei jedoch in die Methylgruppe ein und führt zu dem erwähnten isomeren Product (p. 135).

2. $(H_3CS)_2C\overset{Br}{SBr}$. Berend. A. C. CXXVIII. 333.

d. Carbonderivate, worin sich sämmtliche Kohlenstoffvalenzen zweiatomigen Elementen angelegt haben. Schema: $C\begin{cases}O(\overset{'}{X})\\O(\overset{'}{X})\\O(\overset{'}{X})\\O(\overset{'}{X})\end{cases}$; $CO(\overset{'}{X})O(\overset{'}{X})$ und OCO.

1. In erster Linie stellt sich hier das **Kohlendioxyd** (CO_2), eins der am längsten bekannten Gase; von Lavoisier in seiner wahren Zusammensetzung erkannt.

Physikalische Beschaffenheit. D. 1,5241 (Regnault. C. r. XXXVI. 676) (Rechnung 1,5224). Ausdehnungscoëfficient

Digitized by Google

0,003719 (Regnault. l. c.) 0,00366087 (Magnus) 0,003706 (Jolly. P. A. Jubelband. 82). Cazin fand denselben Werth auch bei 9 Atmosphären (C. r. LXIX. 400; A. P. (4) XX. 251); Amagat sah denselben in höherer Temperatur etwas abnehmen (A. P. (4) XXIX. 246). Das Verhalten dem Druck gegenüber stellte Regnault in die Formel zusammen:

$$\frac{\alpha}{\delta} = \frac{h}{0{,}76}\{1 + 0{,}0085318(h - 0{,}76) - 0{,}0_{(5)}72857(h - 0{,}76)^2\},$$

worin α die Dichte beim Druck h, δ diejenige bei 0,76 Mr. bezeichnet („Relation des expériences etc."). Siehe auch in dieser Hinsicht Amagat (C. r. LXVIII. 1170 und A. P. (4) XXIX. 246); Natterer (P. A. XCIV. 436); Thilorier (A. P. (2) LX. 427); Andrews (P. A. Erg. Bd. V. 64); Narr (P. A. CXLII. 123); Mendelejeff (B. B. IX. 1311, 1341); Recknagel (P. A. Erg. Bd. V. 563). Reibungscoëfficient 0,00016 (Meyer. P. A. CXLIII. 14; CXLVIII. 526) (Siehe auch Graham: P. M. (4) XXVI. 409; Loschmidt. W. B. LXI (2) 367; LXII (2) 468: Wretschko. W. B. LXII. (2) 575.) S. W. 0,2164 (Regnault. C. r. XXXVI. 676). (Siehe auch: Relation des expériences etc.; Mortier. C. r. LXVIII. 95; Röntgen. P. A. CXLVIII. 580; Amagat. C. r. LXXVII. 1325; Zoch. P. A. CXXVIII. 497; Kundt. P. A. CXXXV. 337). Der Brechungsindex, schon von Biot und Arago, Dulong, Jamin bestimmt, fand Crouillebois auf: C 1,000395; E 1,000456; G 1,000496 (C. r. LXVII. 692). Ueber das Spectrum siehe Wüllner (P. A. CXLIV. 481).

Die Kohlensäure wurde von Faraday zuerst als Flüssigkeit erhalten (P. T. 1823. 193). Sp. —78°16 (Regnault. A. P. (3) XXVI. 257). Für die Dampfspannung (F) gab Andreëff (A. C. CX. 1) stützend auf Versuche von Faraday, Mitchell, Niemann und Thilorier, die Formel:

$$F = (37{,}03 + 0{,}99362t + 0{,}0068114t^2)0{,}76,$$

während Regnault (Relation des expériences etc.) fand:

$$l.F = 5{,}6771989 - 2{,}2651888\,\alpha^{t+16} + 0{,}6888035\,\beta^{t+16}$$

(worin $l.\alpha = 1{,}9947089$; $l.\beta = 1{,}9910406$). Den Ausdehnungs-

Digitized by Google

coëfficienten, grösser als den der Gase (Thilorier. A. P. (2) LX. 427), fand Andreëff (l. c.) auf $0{,}0050733 + 0{,}0000478\,t$; die Zusammendrückbarkeit überstieg ebenfalls diejenige der anderen Flüssigkeiten (Natterer. W. B. V. 351; Andrews. P. A. Erg. Bd. V. 64). S. 0,83 (Thilorier. l. c.) 0,94695 (Andreëff. l. c.) Kritische Temperatur 30°92 (Andrews. l. c.). Durch freie Verdunstung geräth der flüssige Körper in festen Zustand; Sm. ungefähr -100^0 (Thilorier. A. P. (2) LX. 432).

Den Absorptionscoëfficienten in Wasser fand Bunsen auf: $1{,}7967 - 0{,}07761\,t + 0{,}0016424\,t^2$ (Gasometrische Methoden. 161). Bei Druckänderung waren die Löslichkeitsverhältnisse nicht vollkommen dem Henry und Dalton'schen Gesetze gemäss (Khanonikoff und Longuinine. A. P. (4) XI. 412). (Siehe über Uebersättigung. Gernez. C. r. LXXX. 44.) Die bei der Absorption auftretenden Wärmeerscheinungen wurden von Berthelot und Thomsen bestimmt; ersterer fand die Wärmebildung bei gewöhnlicher Temperatur 5600 (C. r. LXXV. 480), letzterer 5880 Cal. pro Molekül (B. B. VI. 710).

Chemisches Verhalten.

α. Bildung des Kohlendioxyds.

1. In erster Linie bildet sich der in Rede stehende Körper durch Oxydation aller bis jetzt betrachteten Verbindungen. Zuerst soll die dabei auftretende Wärme betrachtet werden:

Verbrennungswärme des Kohlenstoffs. Schon von Lavoisier, Dulong und Despretz (C. r. VII. 871) bestimmt, wurde dieselbe immer zu niedrig (7624, 7300 und 7914) gefunden, weil die stattfindende Kohlenoxydbildung nicht in Betracht gezogen wurde. Favre und Silbermann fanden (C. r. XXI. 944) für Holzkohle 8080, für Retortenkohle 8047,3, für natürlichen Graphit 7796,6, für Hochofengraphit 7762,3, für Diamant 7824. Andrews fand für Holzkohle 7900 (P. M. (2) XXXII. 321).

Verbrennungswärme vom Methan. 13185 (Dulong. l. c.) (11092. Grassi) 13108 (Andrews. l. c.) 13063 (Favre, Silbermann. C. r. XX. 1734).

Digitized by Google

Verbrennungswärme vom Methylalkohol. 5304 (Favre, Silbermann. C. r. XXII. 483).

Verbrennungswärme der Ameisensäure. 2091 (Favre, Silbermann. l. c.). Als Berthelot auf die merkwürdige Thatsache hinwies, dass eine der Ameisensäure entsprechende Menge Kohlenoxyd eine kleinere Wärmemenge bei der Verbrennung entwickeln würde, somit die Bildung der Ameisensäure aus Kohlenoxyd unter Wärmeabsorption vor sich gehen müsste (C. r. LIX. 817, 861, 901. Siehe auch Oppenheim. desgl. 814; Fleury. desgl. 865; Forster. Dict. of Chem. III. 1865), zweifelte Nordenskjöld die Richtigkeit der Favre, Silbermann'schen Bestimmung an (P. A. CIX. 189) und fand wirklich Thomsen (B. B. V. 957) einen Werth (60193 pro Molekül), wodurch obige Auffälligkeit verschwand; Berthelot erhielt jedoch bei neuen Bestimmungen 69900 (A. P. (5) V. 289).

Verbrennungswärme vom ameisensauren Methylester. 4197 (Favre, Silbermann. l. c.).

Verbrennungswärme des Kohlenoxyds. 2490 (Dulong. l. c.) 2402,7 (Favre, Silbermann. C. r. XX. 1565) 2431 (Andrews. l. c.).

Betrachtungen über die angegebenen Verbrennungswärmen.

Der Unterschied, welchen die verschiedenen Kohlenstoffmodificationen in Hinsicht der Verbrennungswärme zeigen, ist eine directe Folge der früher über die Ursache dieser Allotropie aufgestellten Ansichten: die Kohlenstoffmoleküle sind im Diamant, Graphit und amorpher Kohle verschieden in Grösse und Bau, verschieden auch (was bei festen Körpern speciell berücksichtigt werden muss) in gegenseitigem Zusammenhang. Wenn man hierbei noch in Betracht zieht, dass nach Weber sämmtliche Modificationen in höherer Temperatur sich in dieselbe umgestalten, so muss die Verschiedenheit der Verbrennungswärme gänzlich in der Wärmemenge wiederzufinden sein, welche den Kohlenstoffmodificationen zugefügt werden muss, um das gleiche Endstadium zu erreichen. Leider lässt

Digitized by Google

sich mit den Weber'schen Angaben eine derartige Berechnung noch nicht ausführen. (Siehe noch in dieser Hinsicht: Hermann. B. B. I. 84.)

Die angeführten Zahlen deuten auch für die anderen Verbindungen auf höchst complicirte Vorgänge hin, nicht nur, dass bei der Verbrennung eine Trennung der Moleküle stattfindet (was nur bei Flüssigkeiten in Betracht kommt und sich da aus specifische Wärme und latente Dampfwärme berechnen lässt), sondern die chemischen Wirkungen sind niemals einfacher Art, wodurch die Verbrennungswärme immer etwa Summe oder Differenz mehrerer Unbekannten ist und Untersuchungen in dieser Richtung bis jetzt nur zu einer Reihe von unauflöslichen Gleichungen geführt haben. Hermann versuchte dieselben in einfacher Form zu gestalten, indem er als Haftwärme die Wärmeentwicklung, welche bei Bindung zweier Atome stattfindet, bezeichnete und dieselbe durch das Symbol (A . B) ausdrückte (worin A und B die betreffenden Atome) (B. B. I. 18). Die obenangeführten Zahlen führen dann zu folgenden Gleichungen:

Verbrennung von Methan:

$$CH_4 + 2(O:O) = O:C:O + 2H_2O$$
$$4(C.O) + 4(H.O) - 4(C.H) - 4(O.O) = 16 \times 13100$$

Verbrennung von Methylalkohol:

$$HOCH_3 + 1\frac{1}{2}(O:O) = O:C:O + 2H_2O$$
$$3(C.O) + 3(H.O) - 3(C.H) - 3(O.O) = 32 \times 5300$$

Verbrennung der Ameisensäure:

$$HC\overset{:O}{\underset{OH}{}} + \tfrac{1}{2}(O:O) = O:C:O + H_2O$$
$$(C.O) + (H.O) - (C.H) - (O.O) = 46 \times 1300$$

Verbrennung des ameisensauren Methylesters:

$$H_3COC\overset{:O}{\underset{H}{}} + 2(O:O) = 2(O:C:O) + 2H_2O$$
$$4(C.O) + 4(H.O) - 4(C.H) - 4(O.O) = 60 \times 4200$$

Digitized by Google

Verbrennung des Kohlenoxyds:

$$O:C + {}^1/_2(O:O) = O:C:O$$
$$2(C.O) - (O.O) = 28 \times 2400$$

Auf den ersten Blick erhellt hieraus, dass demjenigen, was Hermann Haftwärme nennt, kein constanter Werth beigelegt werden kann (siehe Hermann selbst l. c. und Thomsen B. B. II. 437), ganz in Einklang mit der schon so oft nachgewiesenen Aenderung, welche die Affinität zweier Elemente erfährt, wenn sich an dieselben anderweitige Atome oder Gruppen angelegt haben.

In zweiter Linie sei etwas über die Leichtigkeit, mit welcher die Oxydation einiger der angeführten Körper eintritt, bemerkt, und zwar über die dazu nothwendige Temperatur einerseits, sodann über die erforderlichen Oxydationsmittel. Zunächst ist auffallend, dass einige Verbindungen, wie Zinkmethyl, Arsenmethyl schon bei gewöhnlicher Temperatur den Sauerstoff unter Entzündung zu binden vermögen, während die Elemente, welche genannte Körper zusammenstellen, dazu unfähig sind. Unbedingt lässt sich dies auf die schon früher beim Zinkmethyl gemachte Bemerkung zurückführen, wonach das metallische Zink ein verhältnissmässig hohes Condensationsproduct ist, und deshalb der chemischen Wirkung ungleich schwieriger fähig, als die getrennten Zinkatome in der obenangeführten Verbindung. Hier schliesst sich auch die von Gustavson (l. c.) aufgefundene Thatsache an, dass der leicht zersetzbare Jodkohlenstoff bei Anwesenheit von Sauerstoff nicht nur gänzlich in die Elemente zerfällt, sondern gleichfalls Kohlensäurebildung stattfindet. Der Kohlenstoff, wie schon bemerkt, durch seinen stark polemirisirten Zustand erst schwierig der Oxydation unterliegend, wird bei Zersetzung seiner Jodverbindung mit der grossen Reactionsfähigkeit frei, die sich schon aus der Stabilität seiner Verbindungen erwarten liess.

In welchem Zusammenhang die Temperatur, wobei die Verbrennung stattfindet, mit dem Aufhören der Explosivität von Gasgemischen steht, worin eines der beiden Gase in grossem

Digitized by Google

Ueberschuss vorhanden ist, lässt sich noch nicht feststellen; deshalb sei hier nur auf die diesbezügliche Literatur hingewiesen: Davy. P. T. 1817. 77; Dalton. C. r. LXVIII. 1035. Berthelot. C. r. LXVIII. 1035, 1107; Bunsen. Gas. Meth. 258; E. v. Meyer. J. P. X. 273.

Nicht nur die Temperatur, wobei die Entzündung eintritt, sondern auch die Mittel, wodurch Oxydation herbeigeführt werden kann, geben gewissermaassen Aufschluss über die Fähigkeit, welche eine Verbindung hat, Sauerstoff aufzunehmen; in dieser Hinsicht ist folgendes wichtig: Beim Vergleich der vier Körper: Methan (H_4C), Methylalkohol ($H_3C.OH$), Methylenoxyd (H_2CO) und Ameisensäure $\left(HC\begin{matrix}O\\OH\end{matrix}\right)$, worin also das Kohlenstoffatom sich allmälig mit mehreren Valenzen dem Sauerstoff angelegt hat, ergiebt eine sorgfältige Betrachtung der Mittel, welche die Oxydation herbeiführen können, dass letztere leichter vor sich geht, nachdem schon mehr Sauerstoff eingetreten war: wo die Oxydation des Methans nur durch die kräftigsten Agentien (Verbrennung) bewirkt wird, findet sie beim Methylalkohol schon verhältnissmässig leicht statt (Salpetersäure), während schon Silberoxyd das Methylenoxyd dem Sauerstoff zuführen kann, und Quecksilberoxyd dasselbe bei der Ameisensäure vermag; kurz, die Oxydationsmittel, welche, wie in obiger Reihe, voranstehendes Glied anzugreifen vermögen, sind auch im Stande, ein nachfolgendes umzuwandeln, nicht aber umgekehrt. Eine directe Folge davon ist die Schwierigkeit, vermittelst Oxydation z. B. Methan in Methylalkohol umzuführen: Die nämlichen Agentien, die ja diese Umwandlung bewirken, sind auch im Stande, eine weitere Oxydation herbeizuführen, u. s. w. An diese Bemerkung, worauf nachher eingegangen werden soll, sei hier nur noch ein Vergleich zwischen der Wärmeentwicklung, die obige Reactionen begleitet, gereiht.

Betrachtet man folgende Gleichung als Schema der Oxydation, falls sie den an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoff angreift:

Digitized by Google

$$RC.H + O = RC.OH$$

so geht die Umwandlung vom Methan in Kohlensäure allmälig in folgenden Stadien vor sich:

1. $H_3C.H + O = H_3C.OH$
2. $H_2(HO)C.H + O = H_2(HO)C.OH = \{H_2O + H_2CO\}$
3. $H(HO)_2C.H + O = H(HO)_2C.OH = \left\{H_2O + HC\overset{O}{\underset{OH}{}}\right\}$
4. $(HO)_3C.H + O = (HO)_3C.OH = \{2H_2O + CO_2\}$

In jedem Stadium bindet sich ein Sauerstoffatom einerseits an Kohlenstoff, anderseits an Wasserstoff; es lässt sich aus den angeführten Zahlen nahezu auf die Grösse der Wärmeentwicklung schliessen, welche in den verschiedenen Stadien diesen Vorgang begleitet:

Bei gänzlicher Verbrennung von Methan ist

$$4(C.O) + 4(H.O) = 209600,$$

bei derjenigen des Methylalkohols:

$$3(C.O) + 3(H.O) = 169600,$$

bei derjenigen der Ameisensäure:

$$(C.O) + (H.O) = 59800.$$

Also führt die Oxydation des ersten Wasserstoffatoms im Methan, somit der durch die erstere obiger Gleichungen ausgedrückte Vorgang, zu 209600 — 169600 = 40000 Calorien, während diejenige des nämlichen Atoms in der Ameisensäure, somit der Vorgang durch die letztere obiger Gleichungen ausgedrückt, zu 59800 Calorien führt. Kurz, obige Zahlen sind mit der Annahme in Einklang, dass die Oxydation des am Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatoms allmälig von starker Wärmeentwicklung begleitet wird, wenn ersteres mit mehreren Valenzen am Sauerstoff gebunden ist; hier ist also die grössere Oxydationsfähigkeit auch von grösserer Wärmebildung begleitet. (Siehe auch Hermann. B. B. I. 18.)

Die leichtere Aufnahme des Sauerstoffs vom Kohlenstoff, der schon theilweise an dieses Element gebunden ist, erhellt noch aus einer anderen Thatsache, so z. B. lässt sich im

Digitized by Google

Kohlenoxychlorid ($O\,C\,Cl_2$) und Chlorkohlensäuremethyläther $\left(O\,C\begin{matrix}Cl\\OCH_3\end{matrix}\right)$ das Chlor leicht durch Hydroxyl ersetzen, während dasselbe im Chlormethyl nur äusserst schwierig vor sich geht.

Schliesslich stellt sich in Hinsicht der Oxydationsvorgänge noch die Geschwindigkeit, womit dieselben stattfinden, als wichtig heraus. Es handelt sich hier namentlich um die Theilung des Sauerstoffs zwischen zwei oder mehreren verbrennlichen Gasen, wenn zur gänzlichen Entzündung erstgenannter Körper nicht in genügender Menge vorhanden ist. Bunsen kam bei Versuchen in dieser Richtung zu der Schlussfolgerung, dass immer zwischen den verbrannten Mengen ein einfaches Volumverhältniss obwaltet. (A. C. LXXXV. 137,155); Berthelot bestätigte dies durch ein paar Versuche (C. r. LXXXIV. 407), E. v. Meyer durch eine ausgedehnte Arbeit (J. P. X. 273). Horstmann fand jedoch, dass bei Kohlenoxydwasserstoffgemischen die Verhältnisse der verbrannten Mengen allmälig sich ändern bei allmäliger Aenderung der zusammengebrachten Mengen, was mit obigen Ergebnissen nicht in Einklang steht (Heidelb. Naturhist. Verein. N. S. I. 3; II. 1); es lässt sich bis jetzt nicht sagen, wie die partielle Verbrennung in diesen Fällen vor sich geht; bei Annahme einer einfachen Theilung lassen sich folgende Gleichungen aufstellen:

Sind anfangs in Molekülen zusammen: Sauerstoff — 1, Wasserstoff — P, Kohlenoxyd — φ; haben sich in einem bestimmten Momente x Wasser und y Kohlensäure gebildet, so sind von erstgenannten Körpern noch resp. $1 - \left(\frac{x+y}{2}\right)$, $P - x$ und $\varphi - y$ vorräthig, wodurch, wenn V das Gesammtvolum ist, die Bildung von Wasser und Kohlensäure durch folgende Gleichungen gegeben wird:

$$\frac{d.x}{d.t} = c_1\left\{1 - \frac{(x+y)}{2}\right\}\frac{P-x}{V}$$

und

$$\frac{d.y}{d.t} = c_2\left\{1 - \frac{(x+y)}{2}\right\}\frac{\varphi - y}{V}$$

Digitized by Google

woraus sich ergiebt:

$$\frac{d.x}{d.y} = \frac{c_1}{c_2} \times \frac{P - x}{\varphi - y} = k.\frac{P - x}{\varphi - y}$$

also

$$l.\frac{P - X}{P} = kl.\frac{\varphi - Y}{\varphi} \quad (1)$$

Die Gesammtmenge des gebildeten Wassers (X) und der Kohlensäure (Y) wird obendrein noch durch die folgende Gleichung bedingt:

$$2 = X + Y \quad (2)$$

wodurch sich, wenn k aus einem Versuche gegeben ist, immer die gesuchten Mengen berechnen lassen. Ob der Vorgang aber obiger Annahme gemäss stattfindet, lässt sich bis jetzt schwierig entscheiden.

Ausser durch Oxydation der bis jetzt angeführten Kohlenstoffverbindungen, lässt sich die Kohlensäure noch durch zahllose Reactionen aus Körpern erhalten, wovon schon die Rede war, übersichtlich lassen dieselben sich in folgender Weise zusammenfassen:

2. Einige Verbindungen von der Gesammtformel $OC_H^{O(\overset{'}{X})}$ zerfallen in höherer Temperatur nach folgender Gleichung, unter Kohlensäurebildung:

$$OC_H^{O(\overset{'}{X})} = (\overset{'}{X})H + CO_2.$$

In dieser Richtung zersetzt sich theilweise wenigstens die Ameisensäure:

$$OC_H^{OH} = H.H + CO_2,$$

während andere Moleküle Wasser und Kohlenoxyd bilden (Berthelot. C. r. LIX. 861, 901); dasselbe findet statt mit dem ameisensauren Methyläther:

$$OC_H^{OCH_3} = H_3C.H + CO_2,$$

während auch wieder andere Moleküle Kohlenoxyd bilden (Volhardt. A. C. CLXXVI. 128).

Digitized by Google

3. Eine dritte Reihe von Bildungsweisen haben die Körper, welche sich vom Methan durch gänzliche Ersetzung des Wasserstoffs durch Halogene ableiten zum Ausgangspunkt. So erhielt Kolbe (A. C. LIV. 145) aus Chlorkohlenstoff vermittelst Kali Kohlensäure; in nämlicher Weise Bolas, Groves (l. c.) aus Bromkohlenstoff. Diese Reaction schliesst die Reihe, wo von Chlormethyl, Chlormethylen, Chloroform und Chlorkohlenstoff ausgehend, Körper erhalten wurden, worin der Kohlenstoff allmälig mit mehreren Valenzen sich Sauerstoff angelegt hat; wichtig ist, dass Einwirkung der am nämlichen Kohlenstoffatom gebundenen Hydroxylgruppen wegen nur im ersten Falle das normale Product entsteht:

1. $H_3CCl + KOH = H_3C.OH + KCl$
2. a. $H_2CCl_2 + 2KOH = H_2C(OH)_2 + 2KCl$
   b. $H_2C(OH)_2 = H_2O + H_2CO$
3. a. $HCCl_3 + 3KOH = HC(OH)_3 + 3KCl$
   b. $HC(OH)_3 = H_2O + HC\overset{O}{\underset{OH}{}}$
4. a. $CCl_4 + 4KOH = C(OH)_4 + 4KCl$
   b. $C(OH)_4 = 2H_2O + CO_2$

4. In vierter Linie stellt sich die Umwandlung des Kohlenoxychlorids in Kohlensäure, wozu schon Wasser fähig ist (Davy. P. T. 1812. 144):

$$OCCl_2 + H_2O = CO_2 + 2HCl.$$

Wichtig ist es zu bemerken, dass hier die Umwandlung des Chlors in die Hydroxylgruppe (denn dies geht wohl im ersten Stadium vor sich) so leicht stattfindet; die Affinität des Chlors zum Wasserstoff ist dazu genügend, während in den unter (3) beschriebenen ähnlichen Umwandlungen immer diejenige des ersten Elementes zu Metallen nöthig war. Entweder sind hier also die Chloratome weniger stark gebunden, oder ist der Kohlenstoff, indem er schon theilweise Sauerstoff trägt, früheren Bemerkungen gemäss, eher geneigt, sich auch weiter diesem Element anzulegen. Ausser Wasser ist auch Schwefel-

Digitized by Google

trioxyd und Phosphorpentoxyd im Stande, die Umwandlung von Kohlenoxychlorid in Kohlensäure herbeizuführen (Schützenberger. B. B. II. 556; Gustavson. B. B. V. 30).

5. Ganz obiger Kohlensäurebildung zur Seite stellt sich diejenige aus Chlorkohlensäure-Methyläther vermittelst Wasser (Dumas, Péligot. A. P. (2) LVIII. 52).

Wichtig ist diese Bildungsweise in zwei Hinsichten; zuerst als sich obiger Bemerkung anschliessend, dass der theilweise oxydirte Kohlenstoff leichter Sauerstoff bindet, als derjenige, welcher nur Wasserstoff trägt; in zweiter Linie zeigt sie, dass nebeneinander am nämlichen Kohlenstoffatom nicht nur zwei Hydroxylgruppen zu weiterer Umwandlung führen, doch dasselbe auch dann noch stattfindet, wenn eins der Wasserstoffatome dieser Hydroxylgruppen durch Methyl ersetzt ist; oben angeführte Kohlensäurebildung geht ja in zwei Stadien vor sich:

$$1.\quad OC\overset{OCH_3}{Cl} + H_2O = OC\overset{OCH_3}{OH} + HCl$$

$$2.\quad OC\overset{OCH_3}{OH} = HOCH_3 + CO_2.$$

6. Umwandlung des Perchlormethylmercaptans durch Wasser (Rathke. A. C. CLXVII. 195):

$$Cl_3CSCl + 2H_2O = CO_2 + S + 4HCl.$$

β. Umwandlungen des Kohlendioxyds.

In dieser Hinsicht kann nur von Reduction die Rede sein.

1. Umwandlung der Kohlensäure in Kohlenoxyd.

Schon Monge und van Marum (Encyclopédie méthodique. 1789. Air.) scheint die Zersetzung der Kohlensäure durch Kohle in der Hitze bekannt zu sein; nur betrachteten sie das auftretende Kohlenoxyd als Wasserstoff (siehe auch Clément, Desormes. Handw. Buch 453; Dumas. C. r. LXXV. 511). Metalle und Wasserstoff, auch Methan können diese Umwandlung herbeiführen (Dubrunfaut. C. r. LXXIV. 125. Thénard C. r. LXXX. 236); schliesslich noch Ferrophosphat, und zwar in gewöhnlicher Temperatur bei Ausstellung am Sonnenlicht (Horsford. W. B. LXVII. (2) 436).

Digitized by Google

Dass die Wärme an und für sich schon die Zersetzung der Kohlensäure unter Kohlenoxydbildung herbeiführen kann, wurde von Deville dargethan.

Zu derselben Umwandlung kann auch der elektrische Funken führen, wie dies Buff und Hofmann nachwiesen (A. C. CXIII. 129); sodann Berthelot (C. r. LXVIII. 1038). (Siehe auch Thénard. C. r. LXXIV. 1280; Houzean, Pflücher. P. A. CV. 67.)

2. Umwandlung des Kohlendioxyds in Ameisensäure.

Kolbe und Schmidt bewirkten zuerst diese Reduction, indem sie Kalium auf feuchte Kohlensäure einwirken liessen (A. C. CXIX. 251):

1. $2H_2O + K_2 = 2KOH + H_2$
2. $OCO + H_2 = OC\overset{OH}{\underset{H}{}}$.

Die nämliche Umwandlung scheint Dupré bewirkt zu haben, als er einfach Kaliumcarbonat in wässeriger Lösung mit Kohlenstoff erhitzte (Chem. Soc. I. (2) V. 291).

Maly erzielte dasselbe durch Zusammenbringen von Ammoniumcarbonat und Natriumamalgam, ebenfalls vermittelst Zinkcarbonat, Kali und Zink, beides in wässeriger Lösung (W. B. LI. (1) 244).

Brodie endlich bewirkte die directe Vereinigung von Kohlendioxyd und Wasserstoff durch den elektrischen Funken (P. R. XXI. 245).

Wichtig ist es, hier zu bemerken, dass die gänzliche Reduction des Kohlendioxyds zu Methan bis jetzt vergeblich versucht wurde (Clément, Desormes, Bunsen, Berthelot, l. c.).

Ueber die Körper, welche dem Schema $OC\overset{O(\overset{'}{X})}{\underset{O(\overset{'}{X})}{}}$ angehören, war schon beiläufig bemerkt, dass, wenn darin beide Gruppen $(\overset{'}{X})$ von Wasserstoff ersetzt sind, eine nicht existenzfähige Verbindung, die eigentliche Kohlensäure, vorliegt; nur wenn statt

Digitized by Google

einer oder zweier dieser Wasserstoffatome Metalle eingetreten sind, kommt man zu zwei Körpergruppen, den sauren und neutralen Carbonaten, worüber hier Folgendes:

Thermochemische Angaben.

Thomsen fand, dass bei Neutralisation der Kohlensäure die Wärmeentwicklung der Zusatz von Base ungefähr so lange proportional ist, bis die zugesetzte Menge zur Bildung des neutralen Salzes ausreicht, in diesem Momente hört auch die Wärmeentwicklung auf (B. B. III. 187). Folgende Zahlen wurden erhalten:

$(CO_2 + Aq) + (NaOH + Aq)$	....	11000 Cal.
$(CO_2 + Aq) + (2NaOH + Aq)$	....	20200 „

Berthelot fand (C. r. LXXIII. 864, LXXV. 480):

$(CO_2 + Aq) + (NaOH + Aq)$	....	10250 Cal.
$(CO_2 + Aq) + (2NaOH + Aq)$	....	20350 „
$(CO_2 + Aq) + (KOH + Aq)$	....	11000 „
$(CO_2 + Aq) + (2KOH + Aq)$	....	22100 „

Beide Angaben stimmen darin überein, dass bei Bildung des sauren Salzes aus Säure etwas mehr Wärme frei wird, als bei derjenigen des neutralen Salzes aus der erstgenannten Verbindung.

Nur die Bildung des Ammoniaksalzes macht in dieser Hinsicht eine Ausnahme (Berthelot. C. r. LXXIII. 864), wie folgende Tabelle ergiebt:

$(CO_2 + Aq) + (NH_3 + Aq)$	....	9730 Cal.
$(CO_2 + Aq) + (1^1/_3 NH_3 + Aq)$	....	10940 „
$(CO_2 + Aq) + (2NH_3 + Aq)$	....	12340 „
$(CO_2 + Aq) + (3NH_3 + Aq)$	....	13240 „
$(CO_2 + Aq) + (4NH_3 + Aq)$	....	13620 „
$(CO_2 + Aq) + (5NH_3 + Aq)$	....	13920 „
$(CO_2 + Aq) + (6NH_3 + Aq)$	....	14040 „
$(CO_2 + Aq) + (7NH_3 + Aq)$	....	14070 „

Hier findet eine allmälig steigende Wärmeentwicklung statt, die folgende Ursache hat: Das neutrale Ammonium-

Digitized by Google

carbonat zersetzt sich in wässeriger Lösung theilweise unter Bildung von saurem Salze und Ammon; bis also die zur Bildung des Bicarbonats nöthige Ammoniakmenge zugesetzt ist, findet auch eine diesem Zusatz proportionale Wärmebildung statt; danach wird jedoch nicht sämmtlich neu hinzugefügtes Ammon gebunden, hört somit die Proportionalität auf. Es halten sich dann Wasser, Ammon, Carbonat und Bicarbonat im Gleichgewicht. Bei Wasserzusatz scheint der ganzen Menge des gebildeten Carbonats allmälig sein überschüssiges Ammon entzogen zu werden; beim Zusammenbringen von CO_2 und $2NH_3$ wurde bei Zusatz von der zehnfachen der obenangewandten Wassermenge der calorische Effect von 12340 auf 10600 herabgedrückt, hatte somit fast die Grenze 9730 erreicht. (Berthelot. l. c.). Bei Ammoniakzusatz erreicht die Wärmebildung allmälig den berechneten Werth 19600 für gänzliche Umwandlung der Kohlensäure in neutrales Salz. Bei Zusatz von Bicarbonat wird ebenfalls die Wärmeentwicklung durch Bindung des freien Ammons gesteigert (Berthelot. C. r. LXXIII. 951.). Sind also zusammen in Molekülen:

Kohlendioxyd . . . 1, Ammon . . . 1 + p, Wasser . . . 1 + q,

so findet zuerst die Wärmeentwicklung von 9730 Cal. statt, welche folgender Vorgang begleitet:

$$CO_2 + H_2O + NH_3 = OC\begin{matrix}OH\\ ONH_4\end{matrix}$$

Die weitere Wärmebildung wäre dann derjenigen vom Ammoniumcarbonat (y) proportional, vielleicht durch folgende Gleichung bezeichenbar:

$$k(1 - y)(p - y) = qy.$$

Dass jedenfalls die Temperatur die Constante *k* beeinflusst, ergeben folgende Zahlen von Berthelot:

$(CO_2 + Aq) + (2NH_3 + Aq)$ .... 12200 bei 15°, 12800 bei 22°.

Betreffs Wärmetönung bei Bildung von anderen Carbonaten siehe Berthelot. C. r. LXXV. 480.

Digitized by Google

Thermische Erscheinungen beim doppelten Umtausch von kohlensauren Salzen.

Beim Zusammenbringen von den Salzen der Alkalien findet nur Wärmetönung statt, wenn der doppelte Umtausch zur Bildung oder Umwandlung des neutralen Ammoniumcarbonats führen kann. Im ersten Falle ist die sogleich erfolgende Zersetzung von Wärmeabsorption, im zweiten dagegen die Neubildung des theilweise zersetzten Salzes von Wärmebildung begleitet. Ersteres findet statt beim Zusammenbringen des Ammoniumbicarbonats mit Kaliumcarbonat; letzteres beim Zusammenbringen des Ammoniumcarbonats (d. h. dessen in Zersetzung verkehrende Lösung) mit Kaliumbicarbonat. Wenn schliesslich dem neutralen Ammoniaksalz neutrales Kaliumcarbonat zugesetzt wird, scheint das der Zersetzung entgegenstehende Ammoniumbicarbonat in die entsprechende Kaliumverbindung umgeführt zu werden, wodurch Wärmeabsorption stattfindet (Berthelot. C. r. LXXIII. 951).

Doppelter Umtausch von Carbonaten mit anderen Salzen.

Wichtig ist es hier anzuführen, welche Mittel bis jetzt in diesen Fällen benutzt wurden, um der Richtung, in welcher der doppelte Umtausch vor sich geht, nachzuforschen, wenn sie nicht durch Ausscheidung eines unlöslichen Körpers angegeben wird:

1. In erster Linie stellen sich hier die Ergebnisse von Berthelot (C. r. LXXIII. 1050), welcher einerseits Kaliumcarbonat, mit resp. dem Nitrat, Sulfat und Chlorhydrat des Ammons, anderseits das Carbonat vom letzteren mit den obigen entsprechenden Salzen des Kaliums zusammenbrachte; immer war die Wärmetönung in den ersten Fällen am schärfsten ausgeprägt (im Mittel 6370 gegen 160); und, da es hier eine Absorption galt, findet wohl zweifelsohne immer Umbildung zu Ammoniumcarbonat statt.

2. In zweiter Linie stellen sich die Untersuchungen von

Digitized by Google

Favre und Valson (C. r. LXXVII. 907), welche fanden, dass beim Zusammenbringen von Natriumcarbonat und Ammoniumsulfat die gebildete Wärme dem Unterschied derjenigen fast gleich ist, welche einerseits bei Bildung von Natriumsulfat und Ammoniumcarbonat, anderseits bei derjenigen von Ammoniumsulfat und Natriumcarbonat frei wird, woraus er, wie in diesem Falle auch Berthelot, auf eine fast totale Umwandlung schliesst.

3. Die nämlichen Forscher verfolgten den Vorgang auch noch in anderer Richtung; sie bestimmten dem Volum nach die Summe der benutzten Lösungen von Natriumcarbonat und Ammoniumsulfat, sodann diejenige der entsprechenden Mengen Ammoniumcarbonat und Natriumsulfat in gleichviel Wasser; die daraus gefundene Contraction beim Uebergang der ersten Salzreihe in letztere war gerade derjenigen gleich, welche wirklich beim Zusammenbringen der zuerst genannten Lösungen stattfand.

In denjenigen Fällen, wo die Ausscheidung eines unlöslichen Salzes über den Vorgang keine Zweideutigkeit zuliess, wurde derselbe von Berthelot in thermischer Hinsicht studirt (C. r. LXXIII. 1162; 1215). Immer begleitete eine sofortige Wärmeabsorption die Bildung des Präcipitats (wie z. B. beim Zinkcarbonat), die dann meistens von einer zweiten allmälig stattfindenden Absorption begleitet wurde, welcher, wie beim Ammoniumcarbonat, eine theilweise Zersetzung, hier jedoch Bildung von basischen Salzen, zu Grunde lag (beim Zink-, Kupfer-, Eisen- und Aluminiumcarbonat); schliesslich fand in einzelnen Fällen eine Wärmeentwicklung statt (beim Chrom-, Strontium- und Bariumcarbonat), welche wohl einer Aenderung der Disgregation zugeschrieben werden muss, beim Strontiumcarbonat wurde dieselbe auch wirklich von Krystallbildung aus dem anfangs amorphen Niederschlag begleitet.

Hieran schliessen sich die Beobachtungen über Arragonit und Kalkspath von Favre und Silbermann an (C. r. XXIV. 1081), wonach bei Ueberführung dieser Körper in dieselben Producte eine verschiedene Wärmetönung stattfindet,

Digitized by Google

ganz entsprechend der Wärmeentwicklung, welche die Umwandlung der ersteren beider Verbindungen in die letztere begleitet.

Ueber die thermischen Ergebnisse der Einwirkung von Säuren auf Carbonate sei hier nur angeführt, dass sich daraus auf die gänzliche Zersetzung der letzteren Verbindungen durch die entsprechende Menge Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure schliessen lässt (Berthelot. C. r. LXXIII. 864; LXXV. 480).

Ueber die Lösungswärme der Carbonate sei hier nur angeführt, dass die wasserfreien neutralen Kali- und Natronsalze in Wasser Wärmebildung, ihre krystallinischen Hydrate, sowie die beiden Bicarbonate Wärmeabsorption veranlassen (Berthelot. C. r. LXXVII. 24; LXXV. 480). Favre und Valson bestimmten in Hinsicht darauf die Contraction, welche bei Bildung von Natriumcarbonatlösung aus Anhydrid und Wasser stattfindet, sodann durch den Ausdehnungscoëfficienten und die specifische Wärme der Lösung die Wärmemenge, welche bei einer einfachen Contraction von der nämlichen Grösse in Freiheit gesetzt würde, die wirklich stattfindende Wärmeentwicklung liess die auf letzte Weise berechnete weit hinter sich zurück (C. r. LXXVII. 577).

Krystallographische Angaben.

$K_2CO_3 + 2H_2O$. Monoklin. a (Klinodiagonal) : b (Hauptaxe) : c (Orthodiagonal) = 0,9931 : 0,854 : 1
ab = 68° 36′ (W. B. XXXIX. 899).

$KHCO_3$. Monoklin. a : b : c = 2,678 : 1,3126 : 1
ab = 76° 35′ (l. c.).

$Na_2CO_3 + 10H_2O$. Monoklin. a : b : c = 1,4186 : 1,4828 : 1
ab = 57° 40′ (l. c. 906).

$Na_2CO_3 + 7H_2O$. Rhombisch. a : b : c = 1 : 0,7509 : 0,3604 (l. c.).

$Na_2CO_3 + H_2O$. Rhombisch. a : b : c = 1 : 0,8977 : 0,6542 (l. c.).

Digitized by Google

$NaHCO_3$. Monoklin. a:b:c = 1,5291:0,7164:1
ab = 86°41′ (l. c.).

$Na_4H_2(CO_3)_3 + 3H_2O$. Monoklin. a:b:c = 2,8151:3,608:1
ab = 53°50′ (l. c.).

$NaKCO_3 + 6H_2O$. Monoklin. a:b:c = 0,9673:1,2226:1
ab = 84°34′18″ (W. B. LII. (1) 237).

HNH_4CO_3. Rhombisch. a:b:c = 1:0,673:0,4005 (W. B. XXXIX. 880; XLIV. 33).

$H_2(NH_4)_4(CO_3)_3 + 2H_2O$. Rhombisch. a:b:c = 1:0,6633:0,4585 (W. B. XXXIX. 880).

$CaCO_3$. Dimorph.
Rhombisch (Arragonit). a:b:c = 1:0,7207:0,6291 (l. c. 885).
Hexagonal (Kalkspath). a:b = 1:1,1706 (l. c.).

$BaCO_3$. Rhombisch. a:b:c = 1:0,741:0,595 (l. c. 882).

$SrCO_3$. Rhombisch. a:b:c = 1:0,7212:0,6089 (l. c. 914).

$MgCO_3$. Hexagonal. a:b = 1:1,2352 (l. c. 903).

$MgCO_3 + 4H_2O$. Monoklin. a:b:c = 1,6354:0,9672:1
ab = 78°27′ (l. c.).

$MgCO_3 + 5H_2O$. Monoklin. a:b:c = 1,1136:1,781:1
ab = 72°20′ (l. c.).

$Mg(NH_4)_2(CO_3)_2 + 4H_2O$. Rhombisch. a:b:c = 1:0,7563:0,6068 (A. P. (3) XXXV. 460).

$MnCO_3$. Hexagonal. a:b = 1:1,2083 (W. B. XXXIX. 904).

$ZnCO_3$. Hexagonal. a:b = 1:1,2408 (l. c. 917).

$FeCO_3$. Hexagonal. a:b = 1:1,2218 (l. c. 894).

$CoNa_2(CO_3)_2 + 4H_2O$. Monoklin. a:b:c = 1,2295:1,0958:1
ab = 65°52′ (A. P. (3) XXXV. 460).

$NiK_2(CO_3)_2 + 4H_2O$. Rhombisch. a:b:c = 1:0,5914:0,5707 (l. c.).

$(CuOH)_2CO_3$. Monoklin. a:b:c = 0,7823:0,4036:1
ab = 90°3 (P. M. (4) XXVIII. 502).

$Cu(CuOH)_2(CO_3)_2$. Monoklin. a:b:c = 0,8475:1,7569:1
ab = 87°39′ (W. B. XXXIX. 891).

$CuNa_2(CO_3)_2 + 3H_2O$. Monoklin. a:b:c = 1,5827:2,2665:1
ab = 88°8 (A. P. (3) XXXV. 460).

Digitized by Google

$PbCO_3$. Rhombisch. a:b:c = 1:0,7234:0,61 (W. B. XXXIX. 912).

$U_2(NH_4)_2(CO_3)_4$. Monoklin. a:b:c = 1,1412:1,1847:1 ab = 80°41′ (A. P. (3) V. 40; P. A. XCIX. 275).

Lösungsgeschwindigkeit und Dissociation des Calciumcarbonats.

1. Wenn sich Calciumcarbonat (carrarischer Marmor) in Salzsäure löst, ist die Geschwindigkeit des Vorgangs der Concentration der Säure (Molekülzahl in der Volumeinheit) proportional (Boguski. B. B. IX. 1646). Nimmt man an, dass bei theilweiser Lösung des erstgenannten Productes weder seine Oberfläche, noch das Volum der Flüssigkeit sich ändert, so lässt sich die ganze Reaction durch eine Formel bezeichnen, die in folgender Weise abzuleiten ist: Wählt man V und P als Volum und anfangs in der Flüssigkeit enthaltene Anzahl von Molekülen Säure, sind Y die in einer bestimmten Zeit gebildeten Chlorcalcium- oder Kohlensäuremoleküle, wenn also noch P — 2Y die Menge der ungeänderten Säure angiebt, so ist nach Boguski:

$$\frac{d.Y}{d.t} = c.\frac{P - 2Y}{V}, \text{ somit } l.\frac{P}{P - 2Y} = \frac{2ct}{V},$$

worin c den Einwirkungscoefficienten bezeichnet. Bei Anwendung verschiedener Säuren wurde dieselbe dem Molekulargewichte dieser Verbindungen umgekehrt proportional gefunden (Boguski, Kajander. B. B. X. 34).

2. Bei theilweiser Zersetzung des Calciumcarbonats durch Hitze ergab sich aus den Beobachtungen Debray's, dass die Spannkraft der entwickelten Kohlensäure nur von der Temperatur, nicht vom Grad der Zersetzung abhängt, so lange namentlich noch ungeändertes Carbonat vorhanden ist (C. r. LXIV. 803). Auf theoretische Gründe wurde diese Erscheinung, allgemein da wo ein fester Körper sich in ein gasförmiges und festes Product zerlegt, wenn wenigstens Rückbildung des ursprünglichen Productes möglich ist, zurückgeführt von Peslin (A. P. (4) XXIV, 208), Horstmann (A. C. CLXX.

Digitized by Google

192), Lemoine (A. P. (4) XXVII. 308) und Pfaundler (B. B. IX. 1152). Am einfachsten erscheint noch immerhin Folgendes: Im kohlensauren Kalk befinden sich bei gewisser Temperatur im Gleichgewicht: unzersetztes Carbonat, Kohlensäure und Kalk, wovon die Menge in Moleküle (1 — x und x) durch folgende Gleichung bestimmt wird:

$$(1 - x) = c\frac{x^2}{V},$$

worin V den vom Calciumcarbonat eingenommenen Raum angiebt; der Kohlensäuredruck $\left(\frac{x}{V}\right)$ ist also innerhalb des kohlensauren Kalks für jede Temperatur bestimmt, und so lange wird Kohlensäure in Freiheit gesetzt werden, bis ihr Druck demjenigen im kohlensauren Kalk gleich ist.

Schliesslich sei hier der methylkohlensaure Baryt erwähnt, von Dumas und Péligot aus einer Lösung von Bariumoxyd in Methylalkohol und Kohlensäure erhalten (A. P. (2) LXXIV. 5):

$$(H_3C.OH)_2 + BaO = (H_3C.O)_2Ba + H_2O$$
$$(H_3C.O)_2Ba + CO_2 = (H_3C.O.CO.O)_2Ba;$$

von Wasser wird er allmälig unter Bildung von Methylalkohol zersetzt. Methylcarbonat wurde beiläufig erwähnt (Butlerow. Z. f. Ch. VI. 487).

Neben diese Gruppe, worin sich der Kohlenstoff ganz an Sauerstoff gebunden hatte, stellt sich diejenige, worin der Schwefel diese Rolle, neben Sauerstoff oder allein ausfüllt. Es reihen sich hier Körper an, die in folgender Weise schematisch zusammengestellt sind:

I. a. $(XS)C\overset{O}{(OX)}$ b. $(XS)C(OX)_3$

II. a. SCO b. $SC(OX)_2$ c. $(XS)_2CO$ d. $(XS)_2C(OX)_2$

III. a. $\overset{S}{(XS)}C(OX)$ b. $(XS)_3C(OX)$

IV. a. SCS b. $SC(SX)_2$ c. $C(SX)_4$

Digitized by Google

Folgende Repräsentanten können hier angeführt werden:

I. a. $OC\begin{matrix}OCH_3\\SK\end{matrix}$. Salomon. J. P. (2) VIII. 114.

Nur beiläufig erwähnt.

II. a. Kohlenoxysulfid. OCS. Than. A. C. Suppl. V. 236. D. 2,1046 (Rechnung 2,0833).

Bildet sich direct aus Kohlenoxyd und Schwefel (Than), ebenfalls aus Kohlensäure durch dasselbe Agens (Cossa. B. B. I. 117).

Die Zersetzung in Schwefel und Kohlenoxyd erfolgt schon allmälig in der Hitze, wird durch Metalle (Quecksilber) beschleunigt (Than); Oxydation, sowie Einwirkung von Wasser führen es in Kohlensäure um, während letztere Reaction durch Alkalien erleichtert wird:

$$OCS + H_2O = OCO + H_2S.$$

Durch Chlor wird ebenfalls der Schwefel weggenommen, und zwar unter Bildung von Kohlenoxyd oder -oxychlorid und Chlorschwefel (Emmerling, Lengyel. B. B. II. 546):

$$OCS + 2(Cl_2) = OCCl_2 + SCl_2.$$

c. $OC(SCH_3)_2$ Schmitt, Glutz. B. B. I. 166.

Beiläufig erwähnte Flüssigkeit. Sp. 169°.

III. a. Methylxanthogensaures Kali. $SC\begin{matrix}OCH_3\\SK\end{matrix}$. Dumas, Péligot. A. P. (2) LXXIV. 5.

$SC.OCH_3$
S
S
$SC.OCH_3$. Desains. A. P. (3) XX. 504.

Krystallinischer, bei gewöhnlicher Temperatur schmelzender Körper, aus obigem vermittelst Jod erhalten.

Methylxanthogensaures Methyl. $SC\begin{matrix}OCH_3\\SCH_3\end{matrix}$. Zeise. A. P. (3) XX. 121.

D. 4,266 (Rechnung 4,212) (Cahours. C. r. XXIII. 821). Sp. 154°. (Zeise. l. c.) 170—172° (Cahours. l. c.) 167—168° (Salomon.

Digitized by Google

J. P. (2) VIII. 114). S. 1,17 (Zeise) 1,143 bei 15° (Cahours) 1,176 bei 18° (Salomon).

Wurde aus obigem Körper durch Hitze erhalten (Zeise, Cahours, Desains. l. c.), von Salomon auch vermittelst Jodmethyl aus methylxanthogensaurem Kali. Durch Kalihydrat wird es gänzlich in kohlensaures Salz und Mercaptan (Zeise), durch Kaliummethylat in das früher erwähnte Salz $\left(OC\begin{matrix}OCH_3\\SK\end{matrix}\right)$ umgewandelt (Salomon).

Oxymethantrisulfonsäure. $C\begin{matrix}OH\\(SO_3H)_3\end{matrix}$. Rathke. B. B. III. 858.

Nur beiläufig erwähnt.

IV. a. Schwefelkohlenstoff (CS_2). Lampadius Gehlen's n. allg. Journ. Chem. 11. 192.

Physikalische Beschaffenheit.

D. 2,67 (Rechnung 2,6158) (Regnault, „Relation, etc.") 2,686 bei 8°, 5; 2,68 bei 35°, 9 (Herwig. P. A. CXXXVII. 19. 592); Horstmann fand die Zahl ebenfalls etwas zu hoch (A. C. Suppl. VI. 51). Das Verhalten dem Druck gegenüber gab Herwig durch die Formel (l. c. und P. A. CXLI. 83; CXLVII. 161):

$$\frac{p\,v}{p_1\,v_1} = 0{,}0595\sqrt{273 + t}.$$

Die specif. Wärme fand Regnault auf 0,1575 (C. r. XXXVI. 676). Ueber das Spectrum: Siehe Vogel B. B. VIII. 96; über die chemische Wirkung desselben Riche, Bardy. C. r. LXXX. 238. Brechungscoëfficient C. 1,001502; E 1,001598; G 1,001626 (Crouillebois. A. P. (4) XX. 136).

Die Flüssigkeit siedet bei 46°, 2 (Regnault. l. c.) 47°, 9 bei 0,7558 Mr. (Pierre. A. P. (3) XV. 325); 46°, 2 bei 0,769 Mr. (Andrews. Chem. Soc. J. I. 27); 46° (Kopp. A. C. XCIV. 287); 47°, 7 bei 0,7455 Mr. (Hagen. P. A. CXXXI. 117) (siehe auch Magnus. P. A. CXII. 408). Kritische Temperatur 276°

Digitized by Google

(Avenarius. P. A. CLI. 303). Die Dampfspannung (F) wurde von Regnault bestimmt (C. r. XXXIX, 301, 345, 397) und von Rankine durch folgende Formel interpolirt:

$$l.F = 6{,}899 - \frac{B}{273 + t} - \frac{C}{(273 + t)^2} \quad .$$

worin l. B = 3,0520049; l. C = 4,7078426 (P. M. (4) VIII. 530); Regnault selbst gab (Relation, etc.):

$$l.F = 5{,}401162 - 3{,}4405663\ \alpha^{t+20} - 0{,}285738\ \beta^{t+20}$$

worin $l.\alpha = 1{,}997628$; $l.\beta = 1{,}9911997$. Die latente Dampfwärme fand Andrews (l. c.) bei gewöhnlichem Druck 86,7; Regnault bei verschiedenen Siedetemperaturen: $90 + 0{,}146\,t - 0{,}004123\,t^2$. S. 1,2931 (Pierre. A. P. (3) XV. 325); 1,29 (1 — 0,00198 t) (Frankenheim. P. A. LXXII. 204); 1,26394 bei 20° (Haagen. P. A. CXXXI. 117); 1,29366 — 0,001506 t (Wüllner. P. A. CXXXIII. 1); 1,2665 bei 16°,06 (Winkelmann. P. A. CL. 592). Den Ausdehnungscoëfficienten fand Müncke $0{,}0011256906 + 0{,}0_{(5)}1715\,t + 0{,}0_{(8)}12\,t^2$; Pierre $0{,}0011398038 + 0{,}0_{(5)}13706\,t + 0{,}0_{(7)}191\,t^2$ (A. P. (3) XV. 325); Hirn $0{,}0011680559 + 0{,}0_{(5)}16489\,t - 0{,}0_{(9)}8\,t^2$ (A. P. (4) X. 32). (Siehe auch obige Angaben von Frankenheim und Wüllner.) Die specifische Wärme fand Regnault: $0{,}2352314 + 0{,}0001628626\,t$ (l. c.). Hirn: $0{,}22957866 + 0{,}0003323472\,t - 0{,}0_{(6)}2151\,t^2 + 0{,}0_{(9)}8\,t^3$ (A. P. (4) X. 32, 90); Winkelmann: $0{,}2575 + 0{,}000182\,t$ (P. A. CL. 592) 0,2455 (14° — 29°,5) (Schuller. P. A. Erg. Bd. V. 116). Die Brechungsindex fanden Dale, Gladstone: C 1,6209; F 1,6554 (15°) (P. T. 1858. 887); Haagen: A 1,61736; B 1,65234; G 1,67482 (20°) (P. A. CXXXI. 117; siehe auch Rutherford. Fresenius Zeitschrift. V. 331); Wüllner: A $1{,}634066 - 0{,}00078\,t$; B $1{,}669076 - 0{,}00082\,t$; G $1{,}692149 - 0{,}00085\,t$ (l. c.); Crouillebois: B 1,6175; C 1,6212; D 1,6301; E 1,6435; F 1,6535; G 1,6797; H 1,704 (A. P. (4) XX. 129). Zusammendrückbarkeit $0{,}0_{(4)}625$ bei 14° (Amaury, Descamps. C. r. LXVIII. 1564); $0{,}0_{(4)}98$ bei 8° (Cailletet. C. r. LXXV. 77). Capillarverhalten: siehe Frankenheim. P. A. LXXII. 178; Simon A. P. (3) XXXII. 5.

Digitized by Google

Chemisches Verhalten.

1. In erster Linie stellt sich hier das Verhalten des Schwefelkohlenstoffs einigen Körpern gegenüber, die sich mit ihm mischen oder in ihm lösen. In dieser Hinsicht untersuchten Bussy, Buignet die Beziehung zum Chloroform (A. P. (4) IV. 5; C. r. LXIV. 330); die Mischung findet unter Wärmebindung statt, beim Zusammenbringen gleicher Theile sank die Temperatur von 21,6° auf 16,6°, was für 50 Gramm von jeder Substanz eine Wärmemenge von 0,14129 Calorien ausmacht; dieselben Forscher fanden beim Zusammenbringen eine Volumzunahme ($^6/_{1000}$) und die Wärmecapacität der Mischung geringer als die berechnete Zahl; Schüller fand dagegen bei mehreren Versuchen nahezu Gleichheit der beiden Werthe (P. A. Erg. Bd. V. 116, 192). Aehnliche Bestimmungen führte Magnus für die Lösungen von Schwefel, Jod, Brom und Phosphor in Schwefelkohlenstoff aus (N. arch. ph. nat. XXXIX. 217).

In zweiter Linie stellt sich das Verhalten des in Rede stehenden Körpers dem Wasser gegenüber. Darin als Flüssigkeit kaum löslich (Sestini. Gazz. Chim. it. 1871. 473), scheint es sich in Dampfform damit zu verbinden; Berthelot äusserte sich zuerst in dieser Richtung (A. P. (3) XLVI. 490) und betrachtete die bei freier Verdunstung des Schwefelkohlenstoffs an feuchter Luft entstehenden Krystalle als ein Hydrat, dessen Zusammensetzung der Formel $2(CS_2)3(H_2O)$ nahe kam. Duclaux fand jedoch für den in ähnlicher Weise entstehenden Körper (C. r. LXIV. 1099) etwa die Verhältnisse $2(CS_2)(H_2O)$; die Verbindung zerfiel bei $-3°$ in flüssigen Schwefelkohlenstoff und Eiskrystalle. Wartha meinte, in Hinsicht auf die Uebereinstimmung mit Kohlendioxyd, dass hier möglicherweise fester Schwefelkohlenstoff vorlag (B. B. III. 80); die hierüber mit Ballo geführte Discussion scheint darauf hinaus zu kommen, dass genannter Körper bei den bis jetzt erreichten niederen Temperaturen nicht fest wird und dass in feuchter Luft nebeneinander zwei Vorgänge stattfinden können, Bildung von Eis oder festem Hydrat; die Möglichkeit der gegenseitigen Be-

Digitized by Google

rührung (in Dampfform) erleichtert das Entstehen des letzten Körpers. (Siehe Wartha. B. B. IV. 180; Ballo. IV. 118, 294.) Auch mit Schwefelwasserstoff hat Schützenberger bei niederer Temperatur eine feste Verbindung erhalten (S. C. XXV. 146).

2. Als Bildungsweise kommt hier nur die aus den Elementen in Betracht (Lampadius. l. c.), welche in hoher Temperatur unter Wärmeabsorption vor sich geht (Favre, Silbermann. C. r. XXII. 823; Berthelot. C. r. LXVII. 1251). Vielleicht erhielt auch Kolbe Schwefelkohlenstoff aus Chlorkohlenstoff und Schwefelwasserstoff (A. C. LIV. 147).

3. Zahlreiche Umwandlungen sind dagegen hier zu erwähnen:

a. Zersetzung des Schwefelkohlenstoffs an und für sich. Ganz in Uebereinstimmung mit der Wärmeabsorption, welche bei seiner Bildung vor sich geht, ist die leichte Zersetzbarkeit des Schwefelkohlenstoffs. Durch das Sonnenlicht wird dieselbe herbeigeführt, wobei ein bis jetzt nicht eingehend studirter fester Körper auftritt. Löw beobachtete bei Gegenwart von Wasser die Bildung von Schwefel und Ameisensäure, welche an einen Vorgang folgender Art denken lässt (Sill. Am. J. (2) XLVI. 363):

$$(1)\quad SCS = SC + S$$

$$(2)\quad (H_2O)_2 + SC = H_2S + OC\overset{OH}{H}.$$

Ob der feste Körper vielleicht ein Condensationsproduct der ungesättigten Verbindung SC ist, lässt sich bis jetzt nicht entscheiden (Sidot. C. r. LXXIV. 180; Sestini. Gazz. Chim. it. 1871. 473).

Auch durch Hitze wird die Zersetzung herbeigeführt, und zwar bei derselben Temperatur, bei welcher die Bildung des Schwefelkohlenstoffs vor sich geht (Berthelot. C. r. LXVII. 1251; Stein. J. P. CVI. 316); Baudrimont meint, dass sich hierbei zuerst als Zwischenstadium der Körper CS bildet (C. r. XLIV. 1000); nach Berthelot (Inst. 1859. 353), Playfair (Chem. Soc. J. (1) XIII. 248), Buff und Hofmann (A. C. CXIII. 129) findet jedoch sogleich Zerfallen in die Elemente statt, sogar konnte Rathke aus der Verbindung $SCCl_2$ durch Metalle

Digitized by Google

kein dem Baudrimont'schen Körper entsprechendes Product erhalten (A. C. CLXVII. 195). Durch Metalle wird selbstverständlich diese in Folge der Neubildung beschränkte Zersetzung beschleunigt (Fremy; Buff. Hofmann. l. c.).

Auch der galvanische Strom führt ohne Zwischenbildung von CS Zersetzung in die Elemente herbei (Lionnet. C. r. LXIII. 213), während der elektrische Funken Bildung von CS nicht veranlasst (Hofmann. B. B. IV. 243).

b. Reduction des Schwefelkohlenstoffs. Die Leichtigkeit, womit sich im Schwefelkohlenstoff die beiden Elemente loslösen, befähigt den Körper in den meist verschiedenen Richtungen, Umwandlungen zu erleiden. Das erste der Ameisensäure entsprechende Reductionsproduct: $SC\begin{matrix}SH\\H\end{matrix}$ scheint bis jetzt nicht erhalten (siehe Guignet. S. C. 1861. III; Löwig. J. P. LXXIX. 441; Löw. Chem. News. XIII. 229; S. C. 1867. 90); das zweite: SCH_2 bekam Girard vermittelst Zink und Schwefelsäure (C. r. XLIII. 396); gänzliche Substitution des Schwefels durch Wasserstoff erzielte Berthelot durch Jodwasserstoff, ebenfalls durch Schwefelwasserstoff und Metalle (A. P. (3) LIII. 69); auch Phosphorwasserstoff und Kupfer, Wasser und Eisen können Methanbildung herbeiführen (Schiel. A. C. CIV. 223).

c. Chlor vermag den Schwefel in seiner Verbindung mit Kohlenstoff zu ersetzen, Kolbe erhielt vermittelst Chlor daraus Chlorkohlenstoff (A. C. XLV. 43; LIV. 147); Hofmann durch Antimonchlorid (auch Husemann. A. C. CXVII. 229), und Phosphorchlorid (A. C. CXV. 164; auch Rathke. Zeitschr. f. Ch. 1870. 57); Weber schliesslich benutzte Chlorjod (Berl. Acad. 1866. 348; auch Hannay. Chem. News. XXVIII. 254). Nach Kolbe wird durch Chlor auch das Zwischenproduct $SCCl_2$ erhalten (l. c.), während Rathke es auf diese Weise nicht bekam (A. C. CLXVII. 195); vielmehr entstehen dabei nach ihm das bei der Einwirkung von Wasserstoff nicht erhaltene dritte Glied, Perchlormethylmercaptan Cl_3CSCl und ein Zwischenproduct $(Cl_2CSCl)_2S$ (B. B. III. 858; V. 799). Betheiligt sich auch Wasser an der Reaction, so entsteht das

Digitized by Google

Oxydationsproduct Perchlormethylsulfonchlorid $Cl_3C.SO_2Cl$ (Kolbe. l. c.).

In gleicher Weise wirkt Brom. An und für sich, oder bei Anwesenheit von Jod, Bromantimon und andern Bromiden, führt es zur Bildung von Bromkohlenstoff (Bolas, Groves. Chem. Soc. J. (2) VIII. 161; IX. 773), betheiligt auch Wasser sich, so entsteht, wie oben, das Perbrommethylsulfonbromid (Berthelot. A. C. (3) LIII. 145).

d. Ebenso leicht lässt sich der Schwefel theilweise oder ganz durch Sauerstoff ersetzen, wobei Bildung von Kohlenoxysulfid und -dioxyd stattfindet; ersteres erzielten Dewar, Cranston durch das Chlorid SO_3HCl (Chem. News. XX. 174), Armstrong durch Schwefeltrioxyd (B. B. II. 712), letzteres wird durch Sauerstoff und die meist verschiedenen Sauerstoffverbindungen vermittelt. Directe Verbrennung, welche schon bei verhältnissmässig niederer Temperatur eintritt (Berthelot. A. C. (3) XLIX. 486) erzeugt pro Gramm 3400,4 Cal., die Summe der Elemente 3145,3, woraus sich die Bildung des Körpers unter Wärmeabsorption, die leichte Zersetzung und die Fähigkeit zu den zahllosen Umwandlungen, wodurch es zum Ausgangspunkt der Synthese in verschiedenen Richtungen gewählt wurde, erklärt (Favre, Silbermann. C. r. XXII. 823; Berthelot. C. r. LXVII. 1251). Wasser, die meist verschiedenen Oxyde, die meisten Sauerstoffsalze wandeln ihn ebenfalls in Kohlendioxyd um (Schlagdenhauffen. J. Pharm. (3) XXXIX. 401; XXXIV. 175; Frémy. C. r. XXXV. 27; Cloëz, Guignet. C. r. XLVI. 1110; Brodie. P. A. CXXI. 372; Müller. P. A. CXXVII. 404); gleiches erfährt er unter Einwirkung der meisten Oxydationsmittel (l. c.). Hier sei noch die theilweise Substitution des Schwefels durch Chlor und durch Sauerstoff unter Bildung von Kohlenoxychlorid erwähnt, welche Reaction Schützenberger vermittelst Unterchlorigsäureanhydrid ausführte (B. B. II. 219):

$$CS_2 + 3Cl_2O = OCCl_2 + 2SOCl_2.$$

e. Schliesslich sei hier noch die Verbindung von Schwefelkohlenstoff mit Trimethylphosphin (Cahours, Hofmann. A. P.

Digitized by Google

(3) LI. 35) angeführt, sowie diejenige, welche aus ersterem Körper durch Salpetersäure (vielleicht den Bleikammerkrystallen ähnlich, Tiffereau. C. r. XXXIX. 692) und durch Schwefeltrioxyd entsteht (Geuther. A. C. CIX. 71), wiewohl Sestini die Existenz der letzteren anzweifelt (S. C. (2) X. 226).

IV. b. An den Schwefelkohlenstoff reiht sich die Gruppe vom Gesammtsymbol: $SC(SX)_2$, somit die **Sulfocarbonate** (Handw. Buch. 532; Gélis. J. Pharm. (3) XXXIX. 95). Davon sei hier nur angeführt, dass sie sich sämmtlich aus Schwefelkohlenstoff und Sulfiden bilden, nach der Gleichung:

$$SCS + SM_2 = SC(SM)_2.$$

Die Entstehung des Kaliumsalzes vermittelst Kali wird durch vorhergehende Bildung von Schwefelkalium bedingt:

$$SCS + (KOH)_6 = OC(OK)_2 + (SK_2)_2 + 3H_2O.$$

Die Zersetzung in der Hitze führt zur Bildung von Kohlenstoff oder dessen Schwefelverbindung, je nachdem das Metall fähig ist, mehrere Schwefelatome zu binden oder nur als Monosulfid auftreten kann. Wichtig ist die Existenz der diesen Salzen entsprechenden Säure $SC(SH)_2$ gegenüber dem sofortigen Zerfallen des Kohlensäurehydrats und die leichte Zersetzbarkeit der Verbindung von Wasser und Schwefelkohlenstoff. Besonderer Nachdruck sei hier gelegt auf die ausgeprägte Neigung der Wasserstoffatome dieser Säure, sich Schwermetallen anzulegen, wodurch sie sämmtliche Salze der letzteren zersetzt. Sämmtliche Sulfocarbonate haben die Fähigkeit der letzten Verbindung, Schwefel in Sauerstoff umzutauschen, beibehalten; Oxydation, auch Einwirkung von Wasser führt diese Umwandlung herbei.

Methylsulfocarbonat $SC(SCH_3)_2$. Cahours. A. P. (3) XIX. 163.

D. 4,652 (Rechnung 4,775) Sp. 200—205°. S. 1,159 bei 18°. Bildet sich aus Kaliumsulfocarbonat und methylschwefelsaurem Kalk. Mit Brom und Chlor entstehen nach Cahours Substitutionsproducte, nach Behrend (A. C. CXXVIII. 333) findet dabei im ersten Falle Addition statt unter Bildung etwa von $BrC\begin{matrix}(SCH_3)_2\\SBr\end{matrix}$.

Digitized by Google

Methylensulfocarbonat $SC\overset{S}{\underset{S}{}}CH_2$ (Husemann. A. C. CXXVI. 269).

Bildet sich aus Natriumsulfocarbonat vermittelst Jodmethylen, durch Oxydation wird es in Methylendisulfonsäure übergeführt.

IV. c. In dritter Linie stellt sich die Gruppe vom Gesammtsymbol: $C(SX)_4$; davon nur die Verbindung $HSC(SO_3H)_3$, deren Natriumsalz Albrecht erhielt (B. B. III. 858) vermittelst Kohlensulfochlorid, Perchlormethylmercaptan und Schwefelkohlenstoff mit Natriumsulfid nach den Gleichungen:

(1) a. $Cl_2CS + 2(Na_2SO_3) = 2ClNa + (NaSO_3)_2CS$
b. $(NaSO_3)_2CS + Na_2SO_3 = (NaSO_3)_3CSNa$

(2) a. $Cl_3CSCl + 3(Na_2SO_3) = 3ClNa + (NaSO_3)_3CSCl$
b. $(NaSO_3)_3CSCl + H_2O + Na_2SO_3 = (NaSO_3)_3CSH + ClH + Na_2SO_4$

(3) a. $SCS + 2(Na_2SO_3) = 2SNa_2 + (NaSO_3)_2CS$
b. Siehe (1) b.

Durch Brom wird in wässriger Lösung Oxydation zu Oxymethantrisulfonsäure veranlasst.

Die Reihe der Derivate, worin sich der Kohlenstoff gänzlich an zweiatomige Elemente angelegt hat, schliesst sich mit kurzer Anführung des **Kohlenstoffselenids** (CSe_2), dessen Bildung Rathke bei Einwirkung von Selenphosphor und -wasserstoff auf Chlorkohlenstoff beobachtete (A. C. CLII. 181).

C. Derivate $C\overset{''''}{(R)}$, worin sich der Kohlenstoff theilweise oder ganz dreiatomigen Elementen angelegt hat. Diese Gruppe zerfällt in drei Unterabtheilungen, schematisch in folgender Weise bezeichnet:

Digitized by Google

I. $\overset{\text{III}}{(R)} \equiv C - (N\overset{\text{II}}{X})$,

II. a. $\overset{\text{II}}{(R)} = C = (N\overset{\text{I}}{X})$ und b. $\overset{\text{II}}{(R)} = C = (N\overset{\text{II}}{X})_2$,

III. a. $\overset{\text{I}}{(R)} - C \equiv N$, b. $\overset{\text{I}}{(R)} - C \begin{matrix} = (N\overset{\text{I}}{X}) \\ - (N\overset{\text{II}}{X}) \end{matrix}$ und c. $\overset{\text{I}}{(R)} - C \equiv (N\overset{\text{II}}{X})_2$,

IV. a. $C \begin{matrix} \equiv N \\ - (N\overset{\text{II}}{X}) \end{matrix}$, b. $C \equiv (N\overset{\text{I}}{X})_2$, c. $C \begin{matrix} = (N\overset{\text{I}}{X}) \\ = (N\overset{\text{II}}{X})_2 \end{matrix}$ und d. $C \equiv (N\overset{\text{II}}{X})_4$.

I. In erster Linie stellt sich also die Gruppe vom Gesammtsymbol $\overset{\text{III}}{(R)} \equiv C - (N\overset{\text{II}}{X})$, diejenige, worin der Kohlenstoff einfach an trivalente Elemente gebunden ist.

Der Uebersicht wegen wird dieselbe in zwei Theile getrennt werden, je nachdem der Kohlenstoff mit seinen drei übrigen Affinitäten an mono-, oder an bivalente Elemente gebunden ist.

a. Zuerst also die Reihe $Cl_3 C - (N\overset{\text{II}}{X})$.

Chlorpikrin ($Cl_3 C . N O_2$). Stenhouse. P. M. (3) XXXIII. 53.

Physikalische Beschaffenheit.

Sp. 120° (Stenhouse); 112° (Hofmann. A. C. CXXXIX. 107); 112°,8 bei 0,743 Mr. (Cossa. Gazz. Chim. it. 1872. 181). S. 1,6657 (Stenhouse); 1,678 bei 9°. Brechungsindex: A 1,4616; D 1,4679; H 1,4876 (Gladstone. Chem. Soc. J. (2) VIII. 101).

Chemisches Verhalten.

Bildet sich durch Nitrirung des Chloroforms: Mills erhielt es daraus durch concentrirte Salpetersäure (Chem. Soc. J. (2) IX. 641); Cossa (l. c.) vermittelst Salpeterschwefelsäure. Die Angaben von Kekulé (A. C. CVI. 144) und Priestley (Chem. News. IX. 3), wonach Methylalkohol im Stande ist, einerseits durch Kaliumnitrat und Salzsäure, anderseits durch Salpetersäure und Chlorkalk, Chlorpikrin zu liefern, haben an Wahrscheinlichkeit verloren, seitdem nachgewiesen wurde, dass reiner Methylalkohol zur Chloroformbildung unfähig ist, vielmehr ist hier aus Nebenproducten Chloroform entstanden, und nachträglich

Digitized by Google

nitrirt worden, Priestley erhielt sogar auch in obiger Reaction den erstgenannten Körper.

Der Nitrirung des Chloroforms stellt sich die Chlorirung des Nitromethans zur Seite, welche Tscherniak vermittelst Chlorkalk oder Chlor herbeiführte (S. C. XXIV. 378). Die Reduction des Chlorpikrins wurde von Geisse (A. C. CIX. 282) bewirkt, der beim Gebrauch vom Wasserstoff in stat. nasc. (Eisen und Essigsäure, Eisenoxydulhydrat) Methylamin erhielt; Mills bewirkte vermittelst Jodwasserstoff gänzliches Zerfallen in Ammon (Chem. Soc. J. (2) II. 153), übereinstimmend mit der früher angeführten Zerlegung des Methylamins durch dasselbe Agens. Es bildete sich dabei ebenfalls Kohlensäure, wohl nach der Gleichung:

$$Cl_3C.NO_2 + 2H_2O = (ClH)_3 + CO_2 + NO_2H.$$

Stenhouse hatte auch vermittelst Kali Chlorkalium und Nitrit erhalten, während Basset durch Kaliumacetat ebenfalls kohlensaures Salz bekam (Chem. Soc. J. (2) III. 31).

Die Einwirkung von Sulfiten lieferte Geisse (l. c.) ein nicht näher untersuchtes chlor- und schwefelhaltiges Salz, Rathke (A. C. CLXI. 149) erhielt dabei die Nitromethandisulfonsäure:

$$Cl_3C(NO_2) + 3(SO_3K_2) + H_2O = HC(NO_2)(SO_3K)_2 + 2KCl + HCl + SO_4K_2.$$

Die Einwirkung von Schwefelammon wurde von Cossa (l. c.) jedoch nicht eingehend untersucht.

Chlorbrompikrin $ClBr_2C(NO_2)$. Tscherniak. B. B. VIII. 608.

S. 2,421 bei 15°. Durch Einwirkung von Brom und Kali auf Chlornitromethan erhalten.

Brompikrin. $Br_3C(NO_2)$. Stenhouse. P. M. (4) VIII. 36.

S. 2,811 bei 12° 5. Sm. 10° 25. Brechungsindex: D 1,57 bei 20° (Groves. Chem. Soc. J. (2) VIII. 153).

Bildet sich vermittelst Brom und Kali aus Dibromnitromethan (Meyer. B. B. VII. 918).

Digitized by Google

Nur im luftleeren Raume unzersetzt flüchtig wird es durch freie Erwärmung unter Bildung von Brom, Stickstoffoxyd, Kohlensäure und Bromkohlenstoff zerstört; letzterer Körper entsteht auch durch Einwirkung des Broms an und für sich unter gleichzeitiger Bildung von Stickstoffoxyd (Bolas, Groves. Chem. Soc. J. (2) VIII. 161; IX. 773).

Es zählen zu dieser Gruppe noch einige nicht eingehend untersuchte Metallderivate des zweifach halogenisirten Nitromethans (diesbezügliche Literaturangaben sind bei letztgenannten Körpern angeführt).

Die Nitrogruppe, welche die negative Natur seiner Elemente dem Kohlenstoff überträgt und dem Nitromethan dadurch das Verhalten einer schwachen Base mittheilt, spielt in den Körpern wie Chlorpikrin scheinbar eine andere Rolle. Sämmtlicher Wasserstoff ist darin ersetzt und somit der Charakter einer Säure verloren gegangen.

β. Den Verbindungen vom Gesammtsymbol $(\overset{''}{X}N)-C\equiv(\overset{'''}{R})$, worin die Gruppe $\overset{'''}{(R)}$ von drei univalenten Elementen gebildet wurde, schliesst sich die Reihe der Körper an, worin die drei nicht vom Stickstoff gesättigten Kohlenstoffaffinitäten sich theilweise oder ganz bivalenten Elementen angelegt haben; nur von den letzteren können Repräsentanten angeführt werden:

1. $OC\begin{matrix}NH_2\\OM\end{matrix}$. **Carbaminate.**

a. $OC\begin{matrix}NH_2\\ONH_4\end{matrix}$. Carbaminsaures Ammon. Davy. Handw. Buch. IV. 474.

Fester Körper, der aus Kohlendioxyd und Ammon (auch aus sulfaminsaurem Ammon und Natriumcarbonat in der Hitze, wobei wohl zuerst Bildung der angeführten Producte stattfindet) entsteht (Davy; Basarow. J. P. I. 283):

$$OCO + 2NH_3 = OC\begin{matrix}NH_2\\ONH_4\end{matrix}.$$

Divers erhielt ihn durch wasserentziehende Mittel, wie concentrirtes Ammon, Chlorcalcium, Kaliumcarbonat, Alkohol

Digitized by Google

und Erwärmung, aus Ammoniumcarbonat (Chem. Soc. J. XXIII. 171):

$$OC\begin{matrix}ONH_4\\ONH_4\end{matrix} = OC\begin{matrix}NH_2\\ONH_4\end{matrix} + H_2O.$$

Wasser, in dem sich $1^1/_2$ Theile lösen (Divers), bewirkt eine allmälige Umwandlung in Carbonat, dessen Bildung durch Chlorcalcium, womit sofort kein kohlensaurer Kalk entsteht, erkannt wird.

Schon bei gewöhnlicher Temperatur zerfällt das Ammoniumcarbonat theilweise in Kohlensäure und Ammon, deren Druck bei 60° demjenigen der Atmosphäre gleich ist (Davy, Divers. l. c.); genau wurde diese Zersetzung von Naumann und Horstmann verfolgt. Während schon Rose (P. A. XLVI. 353) und Bineau (A. P. (2) LXVII; LXVIII. 416) fanden, dass die Dampfdichte über den sogenannten Siedepunkt derjenigen einer Mischung von Kohlensäure und Ammon gleich ist, studirte Naumann (A. C. CLX. 1.) diese Zersetzung eingehender, und gelangte zu folgenden Resultaten:

1. Das Ammoniumcarbaminat existirt auch bei 37° nicht in Dampfform.

2. Die gebildeten gasförmigen Zersetzungsproducte des festen Salzes üben in jeder Temperatur einen bestimmten Maximaldruck (p) aus, welcher mit der Wärmezunahme steigt, ganz wie der Dampfdruck eines flüssigen Körpers, und sich demnach durch die Formel:

$$l.p = a + b\alpha^t + c\beta^t$$

auf die Temperatur (t) beziehen lässt.

3. Die Zeit, welche bei Temperaturänderung zum Erreichen des Grenzzustandes erforderlich, ist bedeutend (öfters mehrere Tage); der Vorgang wird durch die Grösse der zur Ausscheidung des festen Körpers nöthigen Oberfläche beschleunigt, gleichen Erfolg hat niedere Temperatur.

4. Die Geschwindigkeit der Reaction wächst mit dem Unterschied zwischen erreichtem und erreichbarem Zustand.

Digitized by Google

Theilweise lassen sich diese Resultate auf die beim Calciumcarbonat gegebenen Betrachtungen zurückführen. In Hinsicht der bedeutenden Zeit, welche in diesem Falle, wie auch zur Polymerisation des Methylaldehyds, erforderlich ist und worin Wichelhaus und Naumann (B. B. II. 152, 302. III. 584) den Beweis für eine stattfindende Atombindung sahen, sei hier bemerkt, dass es nur ein neues Beispiel der schon angeführten Trägheit ist, womit speciell die Bindung des Kohlenstoffs an andere Elemente vor sich geht; in Reactionen zwischen anorganischen Körpern, wie bei der Salzbildung, findet ja die Atombindung fast momentan statt.

Horstmann (A. C. CLXXX. VII. 48) hat seinerseits die Lösung eines Problems versucht, das in diesem Falle von der Gasform beider Zersetzungsproducte, wodurch der hier betrachtete Dissociationsvorgang scharf von demjenigen beim Calciumcarbonat unterschieden ist, bedingt wird. Es galt die Wirkung von überschüssiger Kohlensäure oder Ammon auf die Grösse des Maximaldrucks. Da sich die erhaltenen Resultate mathematisch entwickeln lassen, sei hier nur auf diese Seite der Untersuchung Nachdruck gelegt:

Wie Naumann nachwies, entspricht jede Temperatur einem bestimmten Maximaldruck, das heisst einer bestimmten Bildungsgeschwindigkeit (δ) in der Raumeinheit. Sind beim Gleichgewicht darin von Kohlensäure und Ammon in Molekülzahlen resp. 1 und 2 vorhanden, so ist diese Bildungsgeschwindigkeit, früheren Betrachtungen entsprechend, durch folgende Formel zu geben:

$$\delta = c.1.2^2$$

worin c eine von der Temperatur bedingte Constante bezeichnet. Der Druck lässt sich in diesem Falle durch 3 (der Gesammtzahl der Moleküle in der Raumeinheit) angeben. Wird jetzt Ammon (z. B. p Molekülen in der Raumeinheit) zugesetzt, so findet Bildung von beispielsweise q Molekülen des Carbaminats statt, bis die Bildungsgeschwindigkeit davon der früheren entspricht, also:

$$\delta = c.(1 - q)\ (2 + p - 2q)^2.$$

Digitized by Google

Der Druck ist in diesem Falle:

$$P_1 = (1 - q) + (2 + p - 2q) = 3 + p - 3q,$$

bei Zusatz von p Kohlensäuremolekülen und entsprechender Bildung von Carbaminat (r) erhält man folgende Gleichungen:

$$\delta = c.(1 + p - r)(2 - 2r)^2 \qquad P_2 = 3 + p - 3r.$$

Kurz lässt sich dies folgendermaassen fassen:

1. Normaler Fall:

$$P = 3,$$

2. Ammonüberschuss (p):

$$P_1 = P + p - 3q, \text{ worin } (1 - q)(2 + p - 2q)^2 = 4,$$

3. Kohlensäureüberschuss (p):

$$P_2 = P + p - 3r, \text{ worin } (1 + p - r)(2 - 2r)^2 = 4,$$

wodurch somit der Druck bei Zusatz eines der Zersetzungsproducte auf denjenigen im normalen Falle zurückführbar ist. Hier sei nur noch auf zwei allgemeine Schlüsse der obigen Formeln hingewiesen:

a. Der Druck ist bei Zusatz von gleichen Molekülzahlen Kohlensäure und Ammon im ersten Falle bedeutender:

Aendert man obige Formeln, indem darin statt $1 - q$ und $(1 - r)$ resp. φ und R eingeführt werden, so erhellt Folgendes:

$$P_1 = 3\varphi + p, \text{ worin } \varphi(2\varphi + p)^2 = 4\varphi^3 + 4\varphi^2 p + \varphi p^2 = 4$$

$$\text{und } P_2 = 3R + p, \text{ worin } 4R^2(R + p) = 4R^3 + 4R^2 p = 4,$$

$$\text{wonach } R > \varphi, \text{ somit } P_2 > P_1.$$

b. Der Druck ist bei Zusatz eines der Zersetzungsproducte immer bedeutender als im normalen Falle (P_1 und also $P_2 > P$):

Aendert man die Formel: $(1 - q)(2 + p - 2q)^2 = 4$, indem man $1 - q$ und $2 + p - 2q$ resp. durch a und b ersetzt: $ab^2 = 4$, so ist darin, falls $q = p = 0$: $a = 1$, $b = 2$ und der Druck $P_1 = a + b = 3$. Hat jetzt p einen Werth > 0, also auch $q > 0$, so wird $a = 1 - q < 1$ und somit $b > 2$, beispielsweise $= 2 + y$. Der Druck wird in diesem Falle $P_1 = 3 + y - q$,

Digitized by Google

worin $(1 - q)(2 + y)^2 = 4$
oder $4y + y^2 = 4q + 4qy + qy^2$,

woraus $q < y$ und also $P_1 > 3 > P$. Selbstverständlich wird auch hierdurch $P_2 > P$.

Es ist kaum nöthig anzuführen, dass, obigen Betrachtungen gemäss, die Anwesenheit indifferenter Gase auf die Grösse des Partialdrucks von Ammon und Kohlensäure keine Wirkung ausübt, wie auch Horstmann experimentell nachwies.

$OC\begin{matrix}NH(CH_3)\\ ONH_3(CH_3)\end{matrix}$. Methylcarbaminsaures Methylammonium. Würtz. A. P. (3) XXX. 450.

Durch Destillation einer Mischung von Calciumcarbonat und Methylammoniumchlorid erhalten, scheint sich dieser Körper dabei aus dem entsprechenden Carbonat unter Wasserabgabe zu bilden.

$OC\begin{matrix}NH_2\\ OCH_3\end{matrix}$. Methylurethan. Dumas, Péligot. A. P. (2) LVIII. 62.

D. 2,62 (Rechnung 2,595) Sp. 177°. Sm. 52 — 55°. Löst sich bei 12° in 2,17 Theilen Wasser. Bildet sich aus chlorkohlensaurem Methyl und Ammon. Wird von Alkalien und Säuren in Methylalkohol, Ammon und Kohlensäure verwandelt (Ecchevarria. C. r. XXXII. 597).

Von den Schwefelderivaten reihen sich hier folgende Gruppen an:

$\alpha.$ $(\overset{''}{X})N.C\begin{matrix}S(\overset{'}{X})\\ O(\overset{'}{X})\\ O(\overset{'}{X})\end{matrix}$ oder $(\overset{''}{X})N.C\begin{matrix}S(\overset{'}{X})\\ O\end{matrix}$.

$\beta.$ $(\overset{''}{X})N.C\begin{matrix}S(\overset{'}{X})\\ S(\overset{'}{X})\\ O(\overset{'}{X})\end{matrix}$ oder $(\overset{''}{X})N.C\begin{matrix}S\\ O(\overset{'}{X})\end{matrix}$.

$\gamma.$ $(\overset{''}{X})N.C\begin{matrix}S(\overset{'}{X})\\ S(\overset{'}{X})\\ S(\overset{'}{X})\end{matrix}$ oder $(\overset{''}{X})N.C\begin{matrix}S\\ S(\overset{'}{X})\end{matrix}$.

Digitized by Google

α. $OC\begin{matrix}NH_2\\SNH_4\end{matrix}$ Ammoniumthiocarbaminat. Berthelot. A. C. CXLVIII. 266.

Bildet sich einmal durch directes Zusammenbringen von Kohlenoxysulfid und Ammon (Berthelot. l. c.; Kretschzmar. J. P. VII. 474; Steiner, Fleischer. B. B. IX. 436; Schmidt. B. B. X. 191); dann aus dem früher erwähnten Salze $OC(SNH_4)_2$ durch Verlust von Schwefelwasserstoff (Mulder. A. C. CLXVIII. 228). Die freie Thiocarbaminsäure scheint wie die entsprechende Sauerstoffverbindung zu zerfallen, wenigstens erhielt Mulder durch Einwirkung von Säuren auf obiges Salz nur Kohlenoxysulfid und Ammon. Beim Erhitzen mit Wasser wird der Schwefel unter Bildung von Schwefelwasserstoff durch Sauerstoff ersetzt, und so Bildung von Ammon und Kohlensäure herbeigeführt (Kretschzmar. l. c.).

γ. $SC\begin{matrix}NH_2\\SH\end{matrix}$ Dithiocarbaminsäure. Zeise. Schweigger's Journal. XLI. 98.

Krystallinische Säure, die sich aus Schwefelkohlenstoff und Ammon bildet, und auch vermittelst Säuren aus der dabei entstehenden Ammoniakverbindung erhalten werden kann (Mulder. l. c.; Debus. A. C. LXXIII. 26). Beim Erhitzen findet Zersetzung unter Bildung von Schwefelkohlenstoff und Ammon statt (Mulder). In Betreff der Salze, deren mehrere dargestellt wurden, sei auf die angeführte Literatur verwiesen (auch Gladstone. Chem. Soc. J. (2) VIII. 101); hier sei nur bemerkt, dass sie von Wasser in der Siedehitze unter Bildung von Sulfiden zersetzt werden.

$SC\begin{matrix}NH(CH_3)\\SH\end{matrix}$. Hofmann. B. B. I. 25.

Eine Säure, die nebst ihrer Methylammoniumverbindung in obiger Weise aus Schwefelkohlenstoff und Methylamin erhalten wurde.

Digitized by Google

$SC.NH_2$
S
S
$SC.NH_2$. Hydranzothin. Zeise. A. C. XLVII. 24; XLVIII. 95.

Bildet sich aus dem Ammoniaksalze der Dithiocarbaminsäure vermittelst Chlor, Brom und Jod oder durch Oxydation:

$$2\left(SC\begin{matrix}NH_2\\SNH_4\end{matrix}\right) + Cl_2 = 2(H_4NCl) + \left(SC\begin{matrix}NH_2\\S\end{matrix}\right)_2.$$

Es sei schliesslich auf die eigenthümliche Existenzfähigkeit der Schwefelverbindung $SC\begin{matrix}NH_2\\SH\end{matrix}$ dem sofortigen Zerfallen der Carbaminsäure gegenüber Nachdruck gelegt; ganz zur Seite stellt sich der Unterschied zwischen $SC\begin{matrix}SH\\SH\end{matrix}$ und $OC\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$; beides liesse sich dahin deuten, dass der an Kohlenstoff gebundene Sauerstoff eine grössere Neigung hat, sich daran doppelt zu binden, als der Schwefel; gerade dieses Verhalten schliesst den bestimmten Charakter des Kohlendioxyds dem Schwefelkohlenstoff gegenüber in sich und äussert sich in den Reactionen des Kohlenoxysulfids, speciell derjenigen mit Ammon, welche in zwei Richtungen vor sich gehen konnte:

$$1.\ OCS + NH_3 = OC\begin{matrix}SH\\NH_2\end{matrix}$$

$$2.\ OCS + NH_3 = SC\begin{matrix}OH\\NH_2\end{matrix}.$$

Dass der entstandene Körper in Einklang mit obigen Betrachtungen wirklich ersterer Formel entspricht, wird nachher dargethan werden.

II. In zweiter Linie stellen sich die Carbonderivate, worin der Kohlenstoff mit zwei Affinitäten an Stickstoff gebunden ist, somit die Körper der Gesammtformel $(\overset{''}{R})C\begin{matrix}N(\overset{''}{X})\\N(\overset{''}{X})\end{matrix}$ oder $(\overset{''}{R})CN(\overset{'}{X})$.

Digitized by Google

α. Zuerst sei hier des speciellen Falles $\overset{''}{R} = O$ Erwähnung gethan:

$CN.CH_3$. **Methylcarbylamin.** Gautier. C. r. LXIII. 924.

D. 1,444 (Rechnung 1,42). Sp. 59°6. S. 0,7557 bei 4°. Sm. — 45°.

Wandelt sich in Wasser durch Alkalien und Säuren in Methylformamid, sodann in Ameisensäure und Methylamin um.

Mit den Haloidsäuren verbindet es sich zu Körpern, die von Wasser unter theilweiser Rückbildung von Carbylamin zerlegt werden. Auch mit Jodmethyl findet Addition statt, wobei sich eine Ammoniumverbindung zu bilden scheint, wenigstens führt die Einwirkung von Silberoxyd zu einer (zwar wenig untersuchten) Base. Das Gesammtverhalten scheint darauf hinzudeuten, dass der Stickstoff im Methylcarbylamin noch seine zwei supplementären Valenzen frei hat, somit das Kohlenstoffatom darin ungesättigt auftritt (Gautier. A. P. (4) XVII. 203). Bei Oxydation erhielt Gautier u. A. Diformamid (C. r. LXVII. 804):

$$CNCH + O_2 + H_2O = N\overset{H}{(COH)_2}$$

und durch Zersetzung davon Formamid.

β. Hieran reihen sich die Körper, worin $\overset{''}{R}$ aus zwei einatomigen Elementen besteht:

$Cl_2C(NO_2)_2$. Marignac. A. C. CXXXVIII. 13.

Flüssigkeit von S. 1.685 bei 15°.

γ. Sodann seien diejenigen Verbindungen angeführt, worin $\overset{''}{R}$ aus Gruppen besteht, welche durch zweiatomige Elemente an Kohlenstoff gebunden sind, in der Sauerstoffreihe somit

$$OCN(\overset{'}{X}),\quad OC\overset{N(\overset{''}{X})}{N(\overset{''}{X})},\quad \overset{(\overset{'}{X})O}{(\overset{'}{X})O}CN(\overset{'}{X}) \text{ und } \overset{(\overset{'}{X})O}{(\overset{'}{X})O}C\overset{N(\overset{''}{X})}{N(\overset{''}{X})}.$$

1. $OCNH$. **Cyansäure.** Wöhler. Gilbert's Ann. LXXI. 95.

Digitized by Google

Physikalische Beschaffenheit.

D. 1,51 (100°) 1,5 (440°) (Rechnung 1,488). Ausdehnung $-20°$ bis $-14°$: 0,00033; $-20°$ bis $0°$: 0,000699; $-3°$ bis $0°$: 0,000845. S. 1,5558 bei $-20°$; 1,14 bei $0°$ (Troost, Hautefeuille. C. r. LXVII. 1195).

Chemisches Verhalten.

1. Durch Reduction scheint es in Formamid übergeführt zu werden (Basarow. B. B. IV. 409):

$$OCNH + H_2 = (OCH)NH_2.$$

2. Wasser verwandelt es in Kohlensäure (Liebig, Wöhler. P. A. XX. 369):

$$OCNH + H_2O = OCO + H_2NH,$$

von Säuren wird diese Umwandlung beschleunigt. Troost, Hautefeuille (C. r. LXIX. 202) und Berthelot (C. r. LXXIII. 455) bestimmten die dabei entwickelte Wärmemenge.

3. Auch Oxydation führt zur Kohlensäurebildung, während dann der Stickstoff als solcher auftritt; Troost, Hautefeuille (l. c.) bestimmten die hierbei gebildete Wärmemenge auf 2320 (1 Gramm), während obige Angaben zu 2260 führten; die Oxydation wurde im ersten Falle von unterchloriger Säure bewirkt.

4. Von den Salzen sei hier nur angeführt:

a. Die Bildung des Ammoniumcyanats durch Entschweflung des oxysulfocarbaminsauren Ammons vermittelst Quecksilberoxyd (Fleischer. B. B. IX. 436):

$$OC\begin{matrix}NH_2\\SNH_4\end{matrix} = H_2S + OCN_2H_4,$$

ob hieraus zu schliessen sei, dass wirklich dem entstandenen Salze die Formel $OCN.NH_4$ zukomme, lässt sich nicht entscheiden (siehe den hierüber geführten Streit: Fleischer. B. B. IX. 436, 988, 1459; Claus 721. 1165; Nencki 1008). Die Identität des so erhaltenen Salzes mit demjenigen aus Cyansäure wurde nicht nachgewiesen.

Digitized by Google

b. Berthelot bestimmte die Lösungswärme des Kaliumsalzes auf — 5200 (pro Molekül), die Zersetzung durch Wasser nach folgender Formel:

$$2(OCNK) + 4(H_2O) = OC(OK)_2 + OC(ONH_4)_2$$

führt pro Molekül auf 23.300 in gewöhnlicher Temperatur; werden jedoch Kohlensäure und Ammon durch Wasser in Dampfform gasig ausgeschieden, so ist die Wärmebildung auf 13000 herabgedrückt (C. r. LXXIII. 455).

5. Verbindung der Cyansäure mit Chlorwasserstoff (OCNH.HCl) Wöhler. A. C. XLV. 351.

Aus Kalium- oder Silbercyanat durch trockene Salzsäure erhalten, zersetzt sie sich in Wasser unter Kohlensäure- und Ammoniakbildung.

$OCN.CH_3$. **Methylcyanat.** Würtz. A. P. (3) XLII. 59.

Sp. 40°. Wurde durch Destillation des Kaliumcyanats mit methylschwefelsaurem Kali erhalten (Würtz), von Gautier (A. P. (4) XVII. 209) ebenfalls durch Oxydation des Methylcarbylamins vermittelst Quecksilberoxyd.

Von Kali wird es unter Methylaminbildung zersetzt (Würtz):

$$OCNCH_3 + H_2O = OCO + H_2NCH_3,$$

woraus sich folgert, dass auch im Ester selbst die Methylgruppe dem Stickstoff anhaftet.

2. $OC\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}$. **Harnstoff.** Rouelle. 1773. Vielleicht auch schon Boerhaave bekannt (Falk. Arch. Pharm. (2) CL. 38).

Physikalische Beschaffenheit.

Sm. 120°. Krystallform quadratisch a : b = 1 : 0,8345 (Schabus; siehe auch v. Lang. P. A. CXXXV. 29). S. 1,3 (Bödeker. Beziehung zwischen Dichte u. s. w.). Löst sich bei 15° im gleichen Gewicht Wasser, in höherer Temperatur fast in allen Verhältnissen, der Brechungsindex einer Lösung in 7 Theilen Wasser ist bei 25°,5 (S. 1,088): A 1,3762; D 1,3852; H 1,3952.

Digitized by Google

Chemisches Verhalten. Bildung.

1. Aus Ammoniumcyanat (Wöhler. P. A. XII. 253):

$$OCN.NH_4 = OCNH + NH_3 = OC\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix};$$

auch das von Fleischer dargestellte Cyanat wandelte sich derartig um (l. c.).

2. Aus Ammoniumcarbaminat und -carbonat durch Wasserentziehung bei einer Temperatur von 130° — 140° (Basarow. J. P. (2) I. 283):

$$OC\begin{matrix}ONH_4\\ONH_4\end{matrix} = H_2O + OC\begin{matrix}NH_2\\ONH_4\end{matrix} = 2H_2O + OC\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}.$$

3. Aus Ammoniumthiocarbaminat und -carbonat durch Schwefelwasserstoffentziehung (Berthelot, Kretschzmar, Steiner, Fleischer, Schmidt. l. c.):

$$OC\begin{matrix}SNH_4\\SNH_4\end{matrix} = H_2S + OC\begin{matrix}NH_2\\SNH_4\end{matrix} = 2H_2S + OC\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}.$$

4. Aus Kohlenoxychlorid und Ammon. Schon von Davy versucht (P. T. 1812. 44), erhielt Regnault bei dieser Einwirkung einen isomeren Harnstoff (A. P. (2) LXIX. 180), der dann von Natanson (A. C. XCVIII. 287), Neubauer, Kerner (A. C. CI. 344) und Bouchardat (C. r. LXIX. 961) als mit dem gewöhnlichen identisch erkannt wurde:

$$OCCl_2 + 2NH_3 = OC\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + 2HCl.$$

5. Durch Umwandlung des Isuretins beim Erhitzen der wässerigen Lösung (Lossen, Schifferdecker. Z. f. Ch. 1871. 595); da hierbei gleichzeitig Kohlensäure auftritt, ist es nicht unwahrscheinlich, dass die Reaction unter vorhergehender Cyansäurebildung vor sich geht:

$$HNC\begin{matrix}H\\NH(OH)\end{matrix} = NH_3 + OCNH = OC\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}.$$

Digitized by Google

Zersetzung.

1. Spaltung in Cyansäure und Ammoniak:

$$OC\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} = OCNH + NH_3.$$

Durch Hitze wird eine derartige Umwandlung, theilweise wenigstens, herbeigeführt (Liebig, Wöhler. P. A. XX. 369), und von ammoniakentziehenden Körpern, wie Chlor (Würtz. C. r. XXIV. 436), Salzsäure (De Vry. A. C. LXI. 249) und Phosphorpentoxyd (Weltzien. A. C. CVII. 219) unterstützt. Aehnliche Zersetzung wird auch schon in niederer Temperatur von salpetriger Säure (Liebig, Wöhler. A. C. XXVI. 261) (hierauf ist unbedingt die von Bunte beobachtete Urethanbildung aus Salpetersäure, Harnstoff und Alkohol zurückzuführen. A. C. CLI. 181), in der Siedehitze von Silbernitrat (Liebig, Wöhler. P. A. XX. 369) und Quecksilberoxyd bewirkt (Liebig. A. C. LXXXV. 289).

2. Oxydation. Directe Verbrennung mit Sauerstoff erzielte Bence Jones (P. T. 1851 (2) 399) durch Entzünden einer alkoholischen Harnstofflösung. Der Stickstoff fand sich dabei theilweise als Salpetersäure vor.

Die Oxydation vermittelst salpetriger Säure geht in verschiedenen Richtungen vor sich, je nachdem Einwirkung in der Kälte oder in höherer Temperatur stattfindet. Im ersten Falle wird die schon erwähnte Spaltung in Cyansäure und Ammon durch Umwandlung des ersten Körpers begleitet, wodurch die ganze Reaction in folgenden Formeln ihren Ausdruck findet:

$$\begin{array}{lrcl}
(1) & OC(NH_2)_2 + & NO_2H & = OCNH + NO_2NH_4\\
(2) & OCNH + & H_2O & = CO_2 + NH_3\\
\hline
 & OC(NH_2)_2 + NO_2H + H_2O & = & CO_2 + NH_2 + NO_2NH_4
\end{array}$$

bei nachheriger Erwärmung wird dann das Ammoniumnitrit unter Stickstoffbildung zersetzt. Wird jedoch in der Wärme salpetrige Säure hinzugefügt, so findet letztere Zersetzung sofort statt, und die Reaction genügt der Formel:

Digitized by Google

$$\begin{array}{rrrrrrr}
(1) & OC(NH_2)_2 & + & NO_2H & = & OCNH & + NO_2NH_4 \\
(2) & OCNH & + & H_2O & = & CO_2 & + NH_3 \\
(3) & NO_2NH_4 & + NH_3 + NO_2H & & = & 2N_2 & + 4H_2O \\
\hline
 & OC(NH_2)_2 & + & 2NO_2H & = & CO_2 & + 2N_2 + 3H_2O
\end{array}$$

Der über den verschiedenen Verlauf dieses Vorgangs geführte Streit (Liebig, Wöhler. l. c.; Millon. C. r. XXVI. 119; Neubauer. Arch. Pharm. (2) LXXIV. 22; Ludwig, Kromeyer. desgl. (2) C. 1) wurde von Claus in obigem Sinne aufgeklärt (B. B. IV. 140).

Bei der Oxydation vermittelst Salpetersäure, welche erst in höherer Temperatur vor sich geht, wurde neben Kohlensäure hauptsächlich Stickstoff und Ammon, wohl auch Cyansäure gebildet (Pelouze. A. P. (3) VI. 63); Fehling. A. C. LV. 249; Wiedemann. P. A. LXXIV. 67).

Unterchlorige und unterbromige Säure setzen den ganzen Stickstoff als solchen in Freiheit:

$$OC(NH_2)_2 + 3ClOH = CO_2 + N_2 + 2H_2O + 3ClH$$

(Hofmann. l. c.; Liebig, Wöhler. l. c.; Magnier de la Souvre. S. C. XXI. 290). Auch chlorige Säure bewirkt Oxydation, jedoch unter theilweiser Bildung von Stickstoffoxydul (Schiel. A. C. CXII. 73). Wanklyn, Gamgee fanden beim Gebrauch von Kaliumpermanganat auch Salpetersäure unter den Reactionsproducten (Chem. Soc. J. (2) VI. 25).

3. Reduction. Diesbezüglich sei nur der Electrolyse erwähnt, wobei Müller (J. P. LVII. 443) neben Kohlensäure und Stickstoff auch Methylamin zu erhalten glaubte, vielleicht durch Reduction des von ihm ebenfalls beobachteten Cyanwasserstoffs.

4. Wasseraufnahme. Ganz wie durch Wasserentziehung Ammoniumcarbonat in Carbaminat und Harnstoff übergehen kann, ist auch letzterer Körper im Stande, sich in umgekehrtem Sinne zu verwandeln. Wasser an und für sich ist dazu erst über der Siedehitze im Stande (Boussingault. A. P. (3) XXIX. 472), von Säuren oder Alkalien unterstützt, jedoch schon unter derselben. Es sei hier auch angeführt, dass

Digitized by Google

Carstanjen beim Zusammenbringen von Schwefelwasserstoff und Harnstoff die Bildung eines krystallinischen Körpers beobachtete (J. P. IX. 144); vielleicht wäre hier an einen der Wasseraddition analogen Vorgang zu denken, wie auch umgekehrt das Ammoniumthiocarbonat und -carbaminat Schwefelwasserstoff zu verlieren fähig sind.

Verbindungen des Harnstoffes.

1. Mit Säuren.

Ein Blick auf die Reihe der bekannten Harnstoffsalze:

$$(U = OC(NH_2)_2\ U.HCl;\ (U)_2HCl;\ (U).NO_3H;\ (U).PO_4H_3;\ (U)_3.PO_4H_3$$

genügt, um das eigenthümliche Verhalten von Harnstoff, Säuren gegenüber, kennen zu lernen, davon namentlich eine kleinere Menge zu binden, als die Zahl seiner Stickstoffatome entspricht, eine Beobachtung, die auch schon beim Hexamethylenamin und beim Formodiamin gemacht wurde, und die, falls man hier Säurebindung durch die supplementären Stickstoffvalenzen erklärt, darauf hinzeigt, dass die Anwesenheit einer Säuregruppe am einen Stickstoffatom die Natur des zweiten ändert, ganz in Einklang mit der Wirkung des an Kohlenstoff gebundenen Sauerstoffatoms auf den benachbarten Hydroxylsauerstoff.

Es sei hier noch die Krystallform der Salze $(U).NO_3H$ und $(U).PO_4H_3$ angegeben: beide sind rhombisch, das Axenverhältniss des letzteren: 0,4928:1:0,4346 (Marignac. Recherches sur la forme cristalline, etc.; Kobell. N. Répert. Pharm. XV. 224).

2. Mit Basen.

Diesbezüglich seien die Verbindungen mit Quecksilberoxyd angeführt, deren Liebig (A. C. LXXXV. 289) folgende erhielt:

$$(U)(HgO)_2;\ (U)(HgO)_3;\ (U)(HgO)_4.$$

Digitized by Google

Die von ihm ebenfalls dargestellte Verbindung mit Silberoxyd betrachtet Mulder als Silberharnstoff (B. B. VI. 1019).

3. Mit Salzen.

a. Von den Verbindungen mit Chloriden beschrieb Werther (J. P. XXXV. 51) eine mit Chlornatrium: $(U).NaCl + H_2O$; Dessaignes, Fourcroy und Vauquelin (J. Pharm. (3) XXXII. 37) eine mit Salmiak: $(U).NH_4Cl$. Es seien hier die Angaben von Schiel (A. C. CXII. 73) erwähnt, wonach chlorige Säure auf Harnstoff unter Bildung eines der Chlorammoniumverbindung gleich zusammengesetzten Productes einwirkt, das aber durch directes Zusammenbringen der beiden Theile nicht erhalten werden konnte. Beckmann (A. C. XCI. 367) erhielt schliesslich vermittelst Calcium- oder Natriumhypochlorit eine Verbindung: $(U)_3.(NH_4Cl)_2.HCl$. Additionsproducte mit Quecksilber-, Cadmium-, Zink- und Kupferchlorid wurden von Werther (l. c.) und Neubauer, Kerner (A. C. CI. 337) erhalten.

b. In zweiter Linie stellen sich hier die Verbindungen mit Nitraten, Natriumnitrat $((U).NO_3Na.H_2O)$, Kalium-, Calcium- und Silbernitrat $((U).AgNO_3$ und $(U)(AgNO_3)_2)$, schliesslich mit Quecksilbernitrat, oder vielmehr mit Salpetersäure und Quecksilberoxyd $((U).NO_3H.(HgO)_2$, $(U).NO_3H.(HgO)_3$ und $(U).NO_3H(HgO)_4)$ (Liebig. A. C. LXXXV. 289).

Claus führt auch eine Verbindung von Harnstoff mit Chlor und Brom an (A. C. CLXXIX. 135).

Die weiteren sich der Gruppe vom Gesammtsymbol $OC\overset{N(\overset{''}{X})}{N(\overset{''}{X})}$ einreihenden Verbindungen lassen sich am einfachsten derartig aufstellen, dass man dieselben als Harnstoffderivate betrachtet, entstanden durch Ersetzen eines oder mehrerer Wasserstoffatome im ursprünglichen Körper; hierauf stützt sich dann auch die gewählte Eintheilung.

α. Harnstoffderivate: $OC\overset{NH(\overset{'}{R})}{NH_2}$.

Digitized by Google

$OC\begin{matrix}NH(OH)\\NH_2\end{matrix}$ **Hydroxylharnstoff.** Dresler. A. C. Suppl. VI. 220.

Bildet sich aus Kaliumcyanat und Hydroxylaminsalzen, d. h. der Wöhler'schen Harnstoffsynthese ähnlich, aus Hydroxylammoniumcyanat.

$OC\begin{matrix}NH(CH_3)\\NH_2\end{matrix}$ **Methylharnstoff.** Würtz. C. r. XXXII. 414.

Bildet sich ganz ähnlich aus Kaliumcyanat und Methylammoniumsulfat. Mit Salpetersäure entsteht ein dem des Harnstoffs analog zusammengesetztes Salz.

$OC\begin{matrix}NH\left(C\begin{matrix}O\\H\end{matrix}\right)\\NH_2\end{matrix}$ **Formylharnstoff.** Geuther. Jen. Zeitschr. IV. 1.

Sm. 159°. Bildet sich aus Harnstoff und Ameisensäure bei 100°:

$$OC\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + HO.C\begin{matrix}O\\H\end{matrix} = H_2O + OC\begin{matrix}NH.C\begin{matrix}O\\H\end{matrix}\\NH_2\end{matrix}.$$

Die Bildung aus Cyansäure und Formamid wurde vergeblich versucht. Beim Erhitzen des obigen Körpers findet eine Spaltung, derjenigen des Harnstoffs ähnlich, statt, und zwar unter Bildung von Cyansäure und Formamid; sodann tritt, nach Wasserverlust, letztere Verbindung als Cyanwasserstoff auf.

$OC\begin{matrix}NH.CO.OCH_3\\NH_2\end{matrix}$. Allophansaures Methyl. Richardson. A. C. XXIII. 138.

Bildet sich aus Cyansäure und Methylalkohol, zweifelsohne unter vorhergehender Bildung von Methylurethan:

$$(1)\ OCNH + HOCH_3 = OC\begin{matrix}NH_2\\OCH_3\end{matrix}$$

$$(2)\ OCNH + HN\begin{matrix}H\\C\begin{matrix}O\\OCH_3\end{matrix}\end{matrix} = OC\begin{matrix}NH_2\\NH.C\begin{matrix}O\\OCH_3\end{matrix}\end{matrix}$$

Digitized by Google

Beim Erhitzen findet wieder umgekehrt Abspaltung von Cyansäure statt.

Auch das Kalium- und Natrium-, speciell das Baryumsalz der Allophansäure wurden studirt (Liebig, Wöhler. A. C. LVIII. 260; LIX. 291); in Wasser findet bei Siedhitze Zersetzung unter Kohlensäure- und Harnstoffbildung statt, ebenso wie die freie Säure sofort ganz ähnlich zerfällt:

(1) $\left(OC\begin{matrix}NH.CO.O\\NH_2\end{matrix}\right)_2 Ba + H_2O = 2\left(OC\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}\right) + BaCO_3 + CO_2$

(2) $OC\begin{matrix}NH.CO.OH\\NH_2\end{matrix} = OC\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + CO_2.$

Es sei hier bemerkt, dass diese Zersetzung derjenigen der Carbaminsäure vollkommen analog ist, dass auch die Allophansäure sich nur von ersterer durch Ersetzung eines der an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome durch einen Harnstoffrest unterscheidet. In beiden Fällen entstehen existenzfähige Körper, wenn der bei sonstiger Zersetzung austretende Wasserstoff durch andere schwerere Elemente oder Gruppen ersetzt ist.

$OC\begin{matrix}NH.CO.NH_2\\NH_2\end{matrix}$ **Biuret.** Wiedemann. P. A. LXXIV. 67.

Pelouze hatte schon die Verbindung unter Händen, jedoch ohne deren Studium eingehend zu verfolgen (A. P. (3) VI. 63).

Sie krystallisirt mit einem Molekül Wasser, das bei 100° entweicht und löst sich in genannter Flüssigkeit bei 0° in $80^1/_4$, bei 15° in 64,93, bei 106° in 2,22 Theilen (Hofmann. B. B. IV. 262).

Die Bildung erfolgt, Wöhler's Synthese entsprechend, aus Cyansäure und Harnstoff:

$$OCNH + HN\begin{matrix}H\\CO.NH_2\end{matrix} = OC\begin{matrix}NH_2\\NH.CO.NH_2\end{matrix}$$

(Finckh. A. C. CXXIV. 331);

darauf lässt sich wahrscheinlich auch diejenige beim Erhitzen einer wässerigen Lösung von Isuretin zurückführen (Lossen,

Digitized by Google

Schifferdecker. Z. f. Ch. 1871. 595); es bildet sich dabei ja Harnstoff und, früheren Betrachtungen entsprechend, vorübergehend Cyansäure. Vielleicht hat auch die Biuretbildung aus Harnstoff in höherer Temperatur, zumal unter Zusatz von Salpetersäure (Wiedemann) in Cyansäurebildung seinen Grund, vielleicht auch in einer nachstehender Formel entsprechenden Condensation:

$$2\left(OC(NH_2)_2\right) = NH_3 + OC\overset{NH_2}{\underset{NH}{\diagdown\diagup}}\overset{H_2N}{\diagup\diagdown}CO.$$

Durch Erhitzen von Methylharnstoff liess sich dieses entscheiden.

In höherer Temperatur (Wiedemann), auch wenn Salzsäure die Reaction unterstützt (Finckh) findet wieder Rückbildung von Cyansäure statt:

$$OC\overset{NH.CO.NH_2}{NH_2} = OC\overset{NH_2}{NH_2} + OCNH = NH_3 + 2(OCNH).$$

Die Zersetzung durch Wasser in der Siedhitze, vermittelst Alkalien und Säuren herbeigeführt, lässt sich auf vorübergehende Allophansäurebildung zurückführen, als deren Amid Biuret zu betrachten ist:

$$OC\overset{NH.CO.NH_2}{NH_2} + H_2O = OC\overset{NH_2.CO.OH}{NH_2} + NH_3$$
$$= OC\overset{NH_2}{NH_2} + CO_2.$$

Biuret verbindet sich nach Finckh mit einem Molekül Salzsäure zu einer Verbindung, die jedoch von Wasser wieder zersetzt wird.

β. Harnstoffderivate: $OC\overset{NH(\overset{'}{R})}{NH(\overset{'}{R})}$.

$OC\overset{NHAg}{NHAg}$ **Silberharnstoff.** Liebig. A. C. LXXXV. 289.

Liebig erhielt beim Zusammenbringen von Silberoxyd und Harnstoff eine Verbindung, die er als Additionsproduct betrachtete, die sich aber, aus Silbernitrat, Harnstoff und Ammon dargestellt, als Substitutionsproduct ergab (Mulder. B. B. VI.

Digitized by Google

1019). Mit Wasser findet Umwandlung in Harnstoff und Silberoxyd statt. Ist dabei Schwefelkohlenstoff vorhanden, so bildet sich dasselbe in Kohlenoxysulfid um, wahrscheinlich im Sinne der folgenden Gleichungen (Ponomareff. C. r. LXXVIII. 1486):

$$(1)\ OC\begin{matrix}NHAg\\NHAg\end{matrix} + H_2O = OC\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + Ag_2O$$

$$(2)\quad Ag_2O + CS_2 = OCS + Ag_2S.$$

$OC\begin{matrix}NH(CH_3)\\NH(CH_3)\end{matrix}$ **Dimethylharnstoff.** Würtz. C. r. XXVII. 241.

Sm. 99°5—102°5. Sp. 268°—288° (Würtz. C. r. XXXII. 414). Wurde aus Methylcyanat und Methylamin erhalten, somit auch, da sich letzteres in diesem Falle bildet, durch Einwirkung von Wasser auf erstgenannten Körper:

$$(1)\ H_3C.NCO + H_2O = H_3CNH_2 + OCO$$

$$(2)\ OCN(CH_3) + H.NH(CH_3) = OC\begin{matrix}N(CH_3)H\\NH(CH_3).\end{matrix}$$

Es scheint unzersetzt flüchtig, wandelt sich jedoch mit Alkalien, ebenso wie Harnstoff, in Methylamin und Kohlendioxyd um. Eine Verbindung mit Salpetersäure $((U).NO_3H)$ wurde dargestellt.

$OC\begin{matrix}NH.CONHAg\\NHAg\end{matrix}$. **Silberbiuret.** Bonné, Goldenberg. B. B. VII. 287.

Wurde aus Biuret und Silbernitrat vermittelst Ammon erhalten und durch Schwefelwasserstoff wieder in die ursprüngliche Verbindung zurückverwandelt. Finckh scheint (A. C. CXXIV. 331) denselben Körper bei Anwendung von Silbersulfat unter Händen gehabt zu haben, erkannte aber dessen wahre Natur nicht, indem er ihn als ein Cyanurat betrachtete.

Ein obiger Silberverbindung wahrscheinlich entsprechendes Kupferderivat wurde von Wiedemann durch Kupfersalze und Alkalien aus Biuret erhalten (P. A. LXXIV. 67).

Digitized by Google

$OC(NH.CO.NH_2)_2$. **Carbonyldicarbamid.** Schmidt. J. P. (2) V. 39.

Wurde aus Kohlenoxychlorid und Harnstoff als ziemlich stabiler Körper erhalten, der von Salpetersäure in Ammon und Kohlendioxyd, von salpetriger Säure unter Stickstoffbildung zersetzt wurde. In der Hitze fand Cyansäurebildung statt. Nur mit Quecksilberoxyd, nicht mit Säuren wurde eine Verbindung $(OC(NH.CO.NH_2)_2.HgO)$ erhalten. Mit Kohlenoxychlorid meint Schmidt die oft besprochene Dicyansäure $\left(OC\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}CO\right)$ erhalten zu haben (siehe Pönsgen. A. C. CXXVIII. 339; Halwachs. Z. f. Ch. 1868. 517; Schmidt. l. c.).

$OC(NH.CO.NH.CO.NH_2)_2$. **Carbonyldibiuret.** Schmidt. l. c.

Wurde aus Kohlenoxychlorid und Biuret erhalten. Dem vorigen Körper an Stabilität ähnlich, wird es nur von heisser concentrirter Schwefelsäure unter Kohlendioxyd- und Ammonbildung zersetzt, während salpetrige Säure zur Stickstoffbildung bei vorübergehendem Auftreten von Harnstoff und Ammon führt. Ebenfalls unfähig sich Säuren anzulegen, vereinigt es sich mit Quecksilberoxyd zu einer Verbindung:

$$OC(NH.CO.NH.CO.NH_2)_2.3HgO.$$

Es sei hier eine allgemeine Bemerkung eingeschaltet bezüglich der jetzt angeführten Glieder einer Körperreihe:

$$OC(NH_2)_2;\ OC\begin{matrix}NH_2\\NH.CO.NH_2\end{matrix};\ OC\begin{matrix}NH.CO.NH_2\\NH.CO.NH_2\end{matrix};$$
$$OC\begin{matrix}NH.CO.NH.CO.NH_2\\NH.CO.NH.CO.NH_2\end{matrix};\ OCNH.$$

Stellt man Harnstoff durch (U) dar, so lassen sich diese Verbindungen folgendermaassen bezeichnen:

$$OC(NH_2)_2 = U;\ OC\begin{matrix}NH_2\\NH.CO.NH_2\end{matrix} = 2U - NH_3 = 2(U - \tfrac{1}{2}NH_3);$$

Digitized by Google

$$OC\begin{matrix}NH.CO.NH_2\\NH.CO.NH_2\end{matrix} = 3U - 2NH_3 = 3(U - {}^2/_3 NH_3);$$

$$OC\begin{matrix}NH.CO.NH.CO.NH_2\\NH.CO.NH.CO.NH_2\end{matrix} = 5U - 4NH_3 = 5(U - {}^4/_5 NH_3);$$

$$OCNH = U - NH_3$$

und hiermit sind sämmtliche Körper Repräsentanten einer Reihe:

$$n\left(U - \frac{n-1}{n} NH_3\right).$$

Wenn darin n wächst, so steigt einerseits $\frac{n-1}{n}$, das heisst die Menge des entzogenen Ammons, des positiven Theils, und dem entsprechend verlieren auch bei Zuwachs von n die Körper ihre positive Natur: Harnstoff verbindet sich mit Säuren zu Körpern, die sich in wässeriger Lösung ausscheiden; Biuret wird in seiner Salzsäureverbindung von Wasser zersetzt; Carbonyldicarbamid giebt nur mit Basen, Quecksilberoxyd, ein Additionsproduct; Carbonyldibiuret schliesslich nimmt davon eine verhältnissmässig grössere Menge auf. Durch Vergrösserung von n wird jedoch nicht nur die Grösse des Ammoniakaustritts bedingt, sondern auch die Grösse des ganzen Moleküls gesteigert, und dadurch (wie im Allgemeinen, z. B. die saure Beschaffenheit der Fettsäuren) die ganze chemische Activität beeinträchtigt. Aeusserst scharf tritt die Folge davon auf im Grenzkörper: $n = \infty$, wodurch $\frac{n-1}{n} = 1$, also in $n(OCNH)$; ist darin die Molekulargrösse nicht mit n gesteigert (OCNH), so prägt sich der Säurecharakter nach der ersteren obiger Betrachtungen ganz bestimmt aus, ist jedoch gleichzeitig die Molekulargrösse bedeutend gewachsen, so wird fast sämmtliche chemische Activität eingebüsst:

$(OCNH)_n$. **Cyamelid.** Liebig, Wöhler. P. A. XX. 390.

S. 1,974 bei 0°; 1,774 bei 24° (Troost, Hautefeuille. C. r. LXIX. 48).

Bildet sich bei niederer Temperatur (Weltzien. A. C. CXXXII. 224) durch Polymerisation aus Cyansäure, welche

Digitized by Google

schon ohne äussere Ursache über 0° unter bedeutender Contraction und Wärmebildung von 410 Cal. pro Gramm (Troost, Hautefeuille. C. r. LXVII. 1345) stattfindet. Zersetzt sich in höherer Temperatur unter Bildung von Cyansäure; dieser Dissociationsvorgang ist demjenigen des Calciumcarbonats vergleichbar; die Tension des flüchtigen Productes erreicht ein für jede Temperatur bestimmtes Maximum, das jedoch, beim Erwärmen sowie beim Erkalten, nur allmälig eintritt (Troost, Hautefeuille. l. c.). Bei niederer Temperatur äusserst stabil, wird es dabei nur von concentrirter Schwefelsäure unter Kohlensäure- und Ammoniakbildung zersetzt.

γ. In einer dritten Reihe, die sich als Harnstoffderivate der Gesammtformel $OC\overset{N(\overset{''}{R})}{N(\overset{''}{R})}$ betrachten lässt, stellt sich:

Methylisocyanurat $OC\overset{N(CH_3).CO}{N(CH_3).CO}\!>\!N(CH_3)$. Würtz. A. P. (3) XLII. 43. C. r. XXVI. 368.

D. 5,94 (Rechnung 5,917). Sm. 175—176°. Sp. 274°.

Bei Polymerisation des Methylcyanats gebildet, wird es von Kali unter gänzlichem Zerfallen in Kohlensäure und Methylamin zersetzt. Diese Thatsachen lassen sich ebenfalls auf eine zweite Constitutionsformel beziehen:

$(H_3C)NC\overset{O.C(N.CH_3)}{O.C(N.CH_3)}\!>\!O$; erstere erhält den Vorzug, weil doppelte Bindung von Kohlenstoff an Sauerstoff nur in einzelnen Fällen, an Stickstoff jedoch fast allgemein Polymerisation herbeiführt.

Dies bezüglich derjenigen Körper, worin der Kohlenstoff ausser Bindung an Stickstoff mit zwei Affinitäten dem Sauerstoff anhängt; daneben stellt sich die parallele Gruppe der Schwefelderivate, deren Eintheilung ganz der obigen gemäss sein kann.

Digitized by Google

I. In erster Linie also die Derivate der Gesammtformel: $SCN(\overset{'}{R})$.

Methylsenföl $SCN(CH_3)$. Hofmann. B. B. I. 172.

Sm. 34°. Sp. 119°. D. 2,42 (Rechnung 2,46).

Bildet sich durch Erhitzen des Silber- und Quecksilbersalzes der früher erwähnten geschwefelten Methylcarbaminsäure:

$$SC\begin{matrix}SAg\\NH(CH_3)\end{matrix} = SCN(CH_3) + AgSH.$$

II. Daran reihen sich die Körper der Gesammtformel: $SC\begin{matrix}N(\overset{''}{R})\\N(\overset{''}{R})\end{matrix}$.

1. **Schwefelharnstoff** $SC\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}$. Reynolds. Chem. Soc. J. (2) VII. 1.

Sm. 149°.

Chemisches Verhalten.

1. Die Reduction führt bei galvanischer Zersetzung zu Cyanwasserstoff (Mulder, Smit. B. B. VII. 1634), wahrscheinlich in folgender Weise:

$$(1)\quad SC\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + H_2 = NH_3 + SC\begin{matrix}NH_2\\H\end{matrix}$$

$$(2)\quad SC\begin{matrix}NH_2\\H\end{matrix} = H_2S + HCN.$$

2. Die Oxydation findet vermittelst Kaliumpermanganat in saurer Lösung unter Schwefelausscheidung statt (l. c.).

3. Die Zersetzung durch Wasser wird von Säuren und Alkalien in der Siedehitze folgendermaassen herbeigeführt (Reynolds. l. c.):

$$SC(NH_2)_2 + 2H_2O = H_2S + CO_2 + 2NH_3.$$

Molekularverbindungen des Schwefelharnstoffes.

1. Mit Säuren (in nachstehenden Formeln wird $SC(NH_2)_2$ durch (U) bezeichnet werden):

Digitized by Google

(U).NO_3H (Reynolds. l. c.), (U).HCl (Glutz. A. C. CLIV. 39), (U).HJ (Glutz. B. B. III. 343).

2. Mit Oxyden:

$2(U).3HgO + 3H_2O$ und $(U)4HgO$, $2(U)Ag_2O + 4H_2O$ (Reynolds. l. c.).

3. Mit Salzen:

Ausser mit Cadmiumsulfat ($2(U).CdSO_4$. Maly. B. B. IX. 172) und Quecksilbernitrat ($2(U).N_2O_5.3HgO$. Reynolds. l. c.) verbinden sich noch fast sämmtliche Metallhalogenverbindungen mit Schwefelharnstoff:

$2(U).ZnCl_2$, $(U).HgJ_2$, $2(U).HgCl_2$ (Maly. l. c.).

Claus erhielt letztere Verbindung sogar bei Anwendung von Quecksilberchlorür unter Ausscheidung von Quecksilber, obendrein entstand noch: $4(U).HgCl_2$ (B. B. IX. 226); $2(U).SnCl_2$ (Maly. l. c.; Glutz. l. c.); 2(U).AgCl (Sm. 175°. Volhardt. J. P. IX. 14; siehe auch Baumann. B. B. VIII. 26); 2(U).AuCl, $(U)AuCl_2$; $2(U).PtCl_2.HCl$; $(U).PtCl_3$ (Reynolds l. c.).

Claus (B. B. VII. 235) erwähnt schliesslich Brom- und Chloradditionsproducte, deren ersteres ($(U)_2Br_2$) von Wasser unter Rückbildung der Hälfte des ursprünglichen Schwefelharnstoffs zersetzt wird.

Wie am Harnstoff selbst schliessen sich dem Schwefelharnstoff einige Derivate an, die sich als durch Ersetzung der Wasserstoffatome entstanden betrachten lassen. In dieser Hinsicht lassen sich nur Repräsentanten der Formel $SC\begin{matrix}NH(\overset{'}{R})\\NH(\overset{'}{R})\end{matrix}$ anführen.

(Der Methylschwefelharnstoff $SC\begin{matrix}NH.CH_3\\NH_2\end{matrix}$ wurde nur beiläufig erwähnt. Hofmann. B. B. III. 264.)

1. Disulfocyansäure $SC\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}CS$. Fleischer. B. B. IV. 190; A. C. CLXXXIX. 204.

Digitized by Google

Der Körper selbst ist eine halbflüssige Masse, die sich in Wasser schwierig löst und als zweibasische Säure verhält. Von den Salzen sei hier nur angeführt, dass die Kaliumverbindung ($C_2S_2N_2K_2 + H_2O$) monoklin, die Bariumverbindung ($C_2S_2N_2Ba + 2H_2O$) rhombisch krystallisirt (Koch).

2. Perschwefelcyansäure $C_2S_3N_2H_2$. Wöhler. Gilbert's Ann. LXIX. 271.

Krystallinischer Körper, der in 420 Theilen siedendem Wasser löslich und sich als zweibasische Säure verhält, wovon das Bleisalz ($C_2N_2S_3Pb$ und $C_2N_2S_3Pb.PbO$. Völckel. A. C. XLIII. 74) und das Silbersalz ($C_2N_2S_3Ag_2$. Atkinson. Chem. Soc. J. CLXXVII. 254) dargestellt wurden.

a. Zersetzung findet schon bei Einwirkung von Alkalien unter Bildung von Disulfocyanaten statt (Fleischer. A. C. CLXXXIX. 204):

$$C_2N_2H_2S_3 = S + SC\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}CS.$$

b. Die Reduction durch Jodwasserstoff führt zu Kohlendisulfid und Schwefelharnstoff, das hier als Jodwasserstoffverbindung erhalten wurde (Glutz. A. C. CLIV. 39):

$$(1)\quad C_2N_2H_2S_3 + 2JH = H_2S + J_2 + SC\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}CS$$

$$(2)\quad SC\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}CS + H_2S = SC\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + SCS.$$

Wasserstoff in stat. nasc. führt ebenfalls Schwefelharnstoffbildung herbei (Glutz. l. c.).

In der Hitze findet Schwefelkohlenstoffabspaltung statt (Völckel. P. A. LVIII. 138; LXI, 149), vielleicht ebenfalls durch Auftreten von Schwefelwasserstoff unter vorhergehender Schwefelausscheidung bedingt.

c. Bei Einwirkung von verdünnten Säuren schreitet die Zersetzung in der Siedehitze noch weiter und lässt sich durch folgende Formel ausdrücken (Völckel. A. C. XLIII. 74):

$$C_2N_2H_2S_3 + 4H_2O = S + 2H_2S + 2NH_3 + 2CO_2.$$

Digitized by Google

Beim Gebrauch von Salpeter- oder Schwefelsäure wird der auftretende Schwefel obendrein noch oxydirt, im ersten Falle zu Schwefelsäure, im letzten zu Schwefeldioxyd.

Von Chlor wird das dritte Schwefelatom als Chlorschwefel, von Silbernitrat als Schwefelsilber ausgeschieden (Völckel. l. c.), im letzteren Falle unter vorhergehender Bildung des angeführten Silbersalzes.

Sämmtliche Reactionen sind zur Constitutionsermittlung ungenügend; wohl muss die Anordnung der Atome im Moleküle mit derjenigen in Disulfocyansäure übereinstimmen, wie sich aber das dritte Schwefelatom eingeschaltet hat, bleibt unbestimmt.

III. In dritter Linie stellt sich die Körpergruppe: $(\overset{'}{R})NC\begin{matrix}S(\overset{'}{R})\\S(\overset{'}{R})\end{matrix}$, wovon einige Glieder unter dem Namen Thiuramverbindungen beschrieben wurden (Zeise. A. C. XLVII. 24; Hlasiwetz, Kachler. A. C. CLXVI. 137).

Thiuramsulfid $S\begin{matrix}\diagup C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup NH\\\diagdown SH\end{matrix}\\\diagdown C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup NH\\\diagdown SH\end{matrix}\end{matrix}$. Zeise. l. c.

Wurde von Zeise aus Schwefelkohlenstoff und Ammon erhalten:

$$2CS_2 + 2NH_3 = S_3C_2N_2H_4 + H_2S;$$

nachdem Debus (A. C. LXXIII. 26) die Verbindung als identisch mit Schwefelcarbaminsäure aufgefasst hatte, wurde dieselbe von Hlasiwetz und Kachler (l. c.) wieder aufgefunden und der Unterschied bestimmt festgestellt. Das Thiuramsulfid verhält sich als Säure, deren Salze von der Gesammtformel $S\left(C\begin{matrix}NH\\S(M)\end{matrix}\right)_2$ einen sehr stabilen Charakter haben, das nicht Wunder nehmen kann, als die Verbindung mit Methylmercaptan verglichen wird: die Methylwasserstoffatome sind darin durch die Imidgruppe und Schwefel ersetzt.

Digitized by Google

Hiermit sind die Carbonderivate abgeschlossen, worin sich der Kohlenstoff mit zwei Affinitäten dreiatomigen Elementen angelegt hat.

III. Diejenigen Carbonderivate, worin sich der Kohlenstoff dreifach an trivalente Elemente gebunden hat, somit: $RC \equiv N$, $RC \overset{=N(\overset{'}{R})}{N(\overset{''}{R})}$ und $RCN(\overset{''}{R})_{N(\overset{''}{R})}$, lassen sich wieder zweckmässig eintheilen nach der Natur der an der vierten Affinität gebundenen Gruppe.

I. In erster Linie stellen sich diejenigen Körper, worin sich der Kohlenstoff mit seiner vierten Affinität einatomigen Elementen angelegt hat:

A. Gesammtschema: NCCl.

1. Chlorcyan NCCl. Berthollet. A. C. (1) I. 35.

Physikalische Beschaffenheit.

D. 2,111 (Gay-Lussac. A. C. (2) XCV. 200) 2,124 (Regnault. „Relation, etc.“) (Rechnung 2,128) Sp. 12°,66. Die Dampfspannung (F) ergiebt sich durch die Formel:

1. $F = 6{,}7987932 - 4{,}5779773\,\alpha^{t+30} - 0{,}3863952\,\beta^{t+30}$

(worin $\log.\alpha = 1{,}99832$; $\log.\beta = 1{,}9762571$; Regnault. l. c.) Sm. — 18° (Serullas. A. P. (2) XXXV. 295) — 7°,4 (Regnault. l. c.). Latente Dampfwärme 8800 (pro. Mol.; Berthelot. C. r. LXXIII. 448).

Chemisches Verhalten.

a. Bildung.

Es entsteht aus Cyanwasserstoff durch Einwirkung von Chlor (Gay-Lussac. l. c.; Würtz. C. r. XXIV. 437; Gautier. S.

Digitized by Google

C. (2) V. 403); ebenfalls vermittelst Chlor aus Persulfocyansäure (Völckel. A. C. XLIII. 74).

b. Umwandlung.

1. Durch Wasser wird es bei Anwesenheit von Alkalien in Cyanat umgewandelt (Würtz. C. r. XXIV. 437; Berthelot. l. c.); ist das so erhaltene Product dem längst bekannten identisch, kommt ihm somit die Formel OCNK zu, so ist die Einwirkung kein einfacher Umtausch, sondern eine Umwandlung folgender Art:

$$N \equiv CCl + K.OH = KN:C\begin{matrix}Cl\\OH\end{matrix} = KNCO + ClH.$$

Bei Anwesenheit von Säuren geht die Zersetzung weiter und führt zu Kohlensäure. Berthelot bestimmte die Wärmebildung, falls die beiden Reactionen nacheinander vor sich gehen:

$$NCCl + (KOH)_2 = KNCO + KCl + H_2O;$$
$$KNCO + (HCl)_2 + H_2O = KCl + ClNH_4 + CO_2$$

und fand daraus diejenige, welche bei folgender Umwandlung stattfindet:

$$NCCl + 2H_2O = CO_2 + NH_4Cl$$

auf 61700 Calorien.

2. Mit Methylalkohol und Wasser entsteht aus Chlorcyan Methylurethan (Ecchevarria. C. r. XXXII. 597), wohl unter vorhergehender Bildung von Cyansäure:

$$(1)\quad NCCl + H_2O = HNC\begin{matrix}Cl\\OH\end{matrix} = HNCO + HCl$$

$$(2)\quad OCNH + H.OCH_3 = OC\begin{matrix}NH_2\\OCH_3\end{matrix}.$$

c. Molekularverbindungen des Chlorcyans.

In Wasser nur wenig ($^1/_{25}$) löslich, scheint das Chlorcyan keine Hydrate zu liefern. Bei Einwirkung von Chlor auf Cyanwasserstoff erhielt Würtz (C. r. XXIV. 437) eine Flüssigkeit,

Digitized by Google

deren Siedepunkt bei 20° lag und welche nur bei sehr niederer Temperatur (feste Kohlensäure und Aether) erstarrte; auch Gautier beschreibt diesen Körper (J. P. C. 45); wiewohl Naumann (B. B. III. 523) nachwies, dass sogar bei 0° die Dampfdichte sich als diejenige eines Gemenges von Chlorcyan und Blausäure ergiebt, ist, nachdem dasselbe vom Ammoniumcarbaminat gefunden wurde, die Nichtexistenz dieser Verbindung noch damit unbewiesen. In dieser Richtung sind sogar folgende Körper mit Bestimmtheit erhalten:

$NCCl.BCl_3$. Martius. A. C. CIX. 79.

Krystallinischer Körper, der durch directe Addition erhalten, in hoher Temperatur sublimirt, und sich mit Wasser in Chlorcyan, Salzsäure und Borsäure zersetzt.

$NCCl.TiCl_4$. Wöhler. A. C. LXXIII. 34, 219.

Ebenfalls krystallinisch, unter 100° flüchtig, durch Addition entstanden, zersetzt es sich mit Wasser und nimmt Ammon auf.

$NCCl.SbCl_5$. Klein. A. C. LXXIV. 85.

Hierauf lässt sich das oben Angeführte beziehen.

$(NCCl)_2Fe_2Cl_6$. Klein. l. c.

Flüssigkeit, die in der Hitze und von Wasser zersetzt wird.

$NCCl.KCl$. Langlois. A. P. (3) LXI. 480.

Die Existenz dieses Körpers wird vermuthet, weil Chlorkalium das Chlorcyan zurückzuhalten im Stande ist.

2. Bromcyan NCBr. Serullas. A. P. (2) XXXIV. 95.

Physikalische Beschaffenheit.

D. 3,607 (Rechnung 3,6745) (Bineau. A. P. (2) LXVIII. 425). Sm. 16° (Serullas. l. c.) 4° (Löwig. „Das Brom und sein Verhalten") 40° (Bineau. l. c.). Die Verschiedenheit der Angaben rührt wahrscheinlich von Dimorphie her.

Digitized by Google

Chemisches Verhalten.

a. Bildung.

Es entsteht vermittelst Brom aus Cyanwasserstoff (Löwig. l. c.; Gautier. J. P. C. 25). Würtz erhielt es, was wohl auf die nämliche Reaction zurückführbar ist, aus seiner Verbindung von Cyanwasserstoff und Chlorcyan vermittelst Brom (C. r. XXIV. 437).

b. Umwandlung.

Durch Wasser findet Zersetzung bei Anwesenheit von Alkalien unter Bildung von Cyankalium statt (Serullas. l. c.):

$$3\,BrCy + 3(H_2O) = 3\,CyH + 2\,BrH + BrO_3H.$$

c. Molekularverbindungen.

Diesbezüglich sei das Hydrat angeführt, welches Serullas (l. c.) aus einer wässerigen Lösung des Körpers in der Kälte erhielt. Eine Verbindung mit Bromkalium wurde von Langlois dargestellt (A. P. (3) LXI. 480).

3. Jodcyan NCJ. Davy. Gilbert's Ann. LIV. 384.

Krystallinischer Körper, dessen Siedepunkt über 100° liegt.

Die Reduction zu Blausäure wird von schwefliger Säure (Serullas. A. P. (2) XXVII. 184) und Sulfiten (Strecker. Z. f. Ch. 68. 258), von Schwefel- und Jodwasserstoff, sogar von Salzsäure und Alkalien (Serullas. l. c.) herbeigeführt, in letzteren Fällen unter Austreten von Chlorid und jodsaurem Salze.

Eine Molekularverbindung mit Jodkalium wurde wahrscheinlich von Liebig (Gmelin. 4. Aufl. IV. 501) schon erhalten; Langlois gab derselben die Formel: JCy.JK (Sm. 90°. A. P. (3) LX. 220), und beobachtete die grösste Zersetzungsfähigkeit, wodurch schon an und für sich, leichter durch Aether, das Jodcyan sich in Freiheit setzt, während Wasser Jodkalium entzieht. Ein zweiter Körper ($JK.4JCy.4H_2O$. Sm. 120—130°) wurde in ätherischer Lösung beim Ausschütteln vom Wasser erhalten, worin

Digitized by Google

die erstangeführte Verbindung enthalten war. Den meist verschiedenen Reagentien gegenüber verhalten sich diese Körper als Gemenge, geben z. B. mit schwefliger Säure Cyanwasserstoff, mit Silber-, Blei- und Quecksilbersalzen Jodmetalle.

4. Cyankalium NCK.

Regulär krystallisirender Körper. S. 1,52 (Bödeker).

a. Bildung.

1. Das Cyankalium entsteht direct aus Kohlenstoff, Stickstoff und Kalium; so ist es Product der Einwirkung von Stickstoff auf Kaliumcarbonat und Kohlenstoff in hoher Temperatur (Possoz, Roussière. C. r. XXVI. 203):

$$(1)\quad CO_3K_2 + C_2 = K_2 + 3CO$$
$$(2)\quad K_2 + C_2 + N_2 = 2NCK.$$

Vielleicht ist hierauf ebenfalls die Cyankaliumbildung zurückzuführen, die beim Erhitzen von Kaliumacetat mit Salpeter und Kali beobachtet wurde (Roussin. C. r. XLVII. 875).

2. Sodann bildet sich der in Rede stehende Körper aus Cyanwasserstoff und Kali, worauf die Bildung aus Jodcyan und Kali zurückführbar ist. Die im ersten Falle auftretende Wärmemenge wurde von Berthelot auf 2960 Calorien bestimmt (C. r. LXXIII. 452).

3. Schliesslich sei die Bildung aus Kohlenoxyd und Kaliumamid erwähnt (Beilstein, Geuther. A. C. CVIII. 88):

$$OC + KNH_2 = NCK + H_2O.$$

b. Umwandlung.

1. Von den meisten Säuren, sogar von Kohlendioxyd, wird es in wässeriger Lösung unter Cyanwasserstoffbildung zersetzt.

2. Die Oxydation findet unter Bildung von Cyanat in der Hitze schon bei Anwesenheit von freiem Sauerstoff statt. Berthelot bestimmte (l. c.) die dabei auftretende Wärme auf 96200. Viele Oxyde und Salze führen bei Zusammenschmelzung die nämliche Reaction herbei (Eisen-, Kupfer-, Zink-, Blei-, Zinn-, Arsen-, Antimonoxyd, Kaliumsulfat, -chlorat und -nitrat,

Digitized by Google

Calciumhypochlorit. Siehe u. A. Rose. P. A. XC. 193; Liebig. A. C. XLI. 289).

Es sei hier bemerkt, dass, wenn die Constitution des Cyanats der Formel OCNK entspricht, bei dieser Bildung nicht eine einfache Zwischenschiebung von Sauerstoff, wie in den meisten Oxydationen, sondern eine gänzliche Umlagerung stattfindet.

Weitere Oxydation führt zu Carbonat.

3. Die Halogene, Chlor, Brom und Jod verwandeln die Kaliumverbindung in die entsprechenden Halogenderivate (Liebig. Gmelin. 4. Aufl. IV. 501; Langlois. A. P. (3) LX. 220; LXI. 480), dabei wurden die früher angeführten Molekularverbindungen letzterer mit Chlor-, Brom- und Jodkalium erhalten. Berthelot bestimmte (C. r. LXXIII. 458) die bei Einwirkung von Brom und Jod auf Cyankalium vor sich gehende Wärmebildung auf resp. 35400 und 6400, wenn dabei Brom- und Jodcyan in fester Form sich ausscheiden.

4. Wasser zersetzt in der Hitze das Cyankalium unter Formiatbildung:

$$KCN + 2H_2O = O_2CKH + NH_3.$$

Berthelot fand die Wärmebildung dabei auf 8500; beim Gebrauch von Wasserdampf 19000 Cal. (l. c.).

5. Die Zersetzung mit Jodstickstoff wurde von Millon ohne bestimmte Ergebnisse studirt (A. P. (3) LXIX. 78).

Von den übrigen Cyanverbindungen einatomiger Metalle sei nur das **Cyansilber** seines eigenthümlichen Verhaltens wegen eingehender angeführt:

1. In erster Linie ist die Bildung des Methylcarbylamins bei Einwirkung von Jodmethyl auf Cyansilber (Gautier. A. P. (4) XVII. 203) auffällig, weil sich aus der Umwandlung des ersteren in Methylamin ergiebt, dass die Methylgruppe dem Kohlenstoff anhaftet und also, falls die Bildung in einfachem Umtausch von Silber und Methyl seinen Grund hat, auch das Cyansilber als CNAg zu betrachten ist. Aehnliche Betrachtungen führten Gautier zum Versuch das Cyansilber mit

Digitized by Google

Schwefelwasserstoff zu zersetzen und die dabei entstehende Wasserstoffverbindung (vielleicht CNH) mit dem Cyanwasserstoff zu vergleichen; daraus ergab sich jedoch Identität beider. Es sei hierzu bemerkt, dass die Einwirkung von Jodmethyl auf Cyansilber nicht nothwendig einfacher Umtausch sein muss, sondern auch in folgender Weise vor sich gehen kann:

$$AgC{:}N + JCH_3 = \overset{Ag}{J}C{:}NCH_3 = AgJ + C{:}NCH_3.$$

Die Doppelverbindung, welche Gautier gleichzeitig erhielt und welche der Zusammensetzung nach Carbylamincyansilber war, ist dann vielleicht folgenderweise aufzufassen:

$$\overset{Ag}{J}C{:}NCH_3 + AgCN = AgJ + \overset{Ag}{NC}C{:}NCH_3.$$

2. In zweiter Linie stellt sich als ein eigenthümliches Verhalten die Stabilität des Cyansilbers; während Cyankalium schon von Kohlendioxyd in wässeriger Lösung zersetzt wird, widersteht dieser Körper sogar der Einwirkung der Salpetersäure. Dass dies nicht etwa den eigenthümlichen Lösungsverhältnissen zuzuschreiben ist, wird durch die Zersetzbarkeit, z. B. des Silbercarbonats Säuren gegenüber, bewiesen. Thermisch wurde dies eigenthümliche Verhalten in der hohen Bildungswärme des Cyansilbers wiedergefunden; nach Berthelot (C. r. LXXVII. 388) ist:

$NO_3Ag + HCy{:}15720$ $\quad$ $NO_3Ag + KCy{:}26570,$

woraus $\quad 2HCy + Ag_2O{:}41800.$

Dieses kräftige Zurückhalten des Silbers durch die Cyangruppe ist eine Stütze für die oben ausgesprochene Ansicht, dass Jodmethyl dem Silbercyanid nicht sofort das Metall entzieht.

3. Schliesslich sei noch der Leichtigkeit Erwähnung gethan, womit sich Cyansilber mit Cyankalium und -natrium verbindet; die dabei eintretende Wärmewirkung ist sogar bedeutend, und wurde für den ersten Fall von Berthelot (l. c.) auf 5600 beim Eintragen eines Moleküls Cyansilber in die wässerige Lösung der entsprechenden Cyankaliummenge bestimmt. Das Silber

Digitized by Google

lässt sich hieraus durch die gewöhnlichen Reagentien (Chlorverbindungen, Schwefelwasserstoff z. B.) nicht mehr ausscheiden. Hieran schliesst sich die schon erwähnte Verbindung mit dem Methylcarbylamin (Gautier. C. r. LXIII. 924; LXV. 468, 901); bei Zusatz von Cyankalium wird daraus letztgenannter Körper verdrängt, während sich das Silbercyanid dem Cyankalium anlegt.

Betrachtung der bis jetzt angeführten Körper von der Gesammtformel: $NC(\overset{'}{R})$.

Die Natur des Kohlenstoffatoms hat sich durch die dreifache Bindung an Stickstoff gänzlich geändert und einen bestimmt negativen Charakter erhalten. Das Wasserstoffderivat des Cyans ist eine schwache Säure, wie Nitromethan, indem sich der an Kohlenstoff gebundene Wasserstoff leicht durch positive Elemente, Metalle, ersetzen lässt; die Verbindungen des Cyans mit negativen Elementen zeigen dadurch ebenfalls ein eigenthümliches Verhalten und stellen sich in dieser Hinsicht dem früher beschriebenen Chlor-, Brom- und Jodkohlenstoff zur Seite; wie diese tauschen sie leicht die Halogene um, wozu Alkalien, Wasser sogar in einzelnen Fällen an und für sich, genügen. Dieser Umtausch bewirkt nicht immer Substitution des Halogens durch die Hydroxylgruppe, sondern öfters durch Wasserstoff, wie beim Zersetzen von Bromcyan, schärfer noch bei demjenigen von Jodcyan hervortrat, das durch Alkalien, sogar durch Salzsäure, in Cyanwasserstoff umgewandelt wird, ein Verhalten, das ganz an die Umbildung von Jodkohlenstoff in Jodoform erinnert. Schliesslich sei noch angeführt, dass Chlor im Jodcyan Jod nicht auszutreiben vermag (Serullas. A. P. (2) XXVII. 194), geradeso als wäre das Jod im ersten Falle an ein negatives Element, wie in der Jodsäure, gebunden.

B. Gesammtschema: $\begin{matrix}(\overset{'}{R})N\\(\overset{''}{R})N\end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup C\,Cl.$

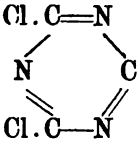
1. Chlornitrolsäure $\begin{matrix}(HO)N\\(O_2)N\end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup C\,Cl.$ Tscherniak. B. B. VIII. 607.

Digitized by Google

Wurde nur beiläufig als Reactionsproduct bei der Einwirkung von Chlornitromethan auf salpetrige Säure erwähnt:

$$(O_2N)CH_2Cl + ONOH = \begin{matrix}(O_2N)\diagdown \\ HON\diagup\!\!\diagup\end{matrix}CCl + H_2O.$$

2. Cyanurchlorid $\begin{matrix} Cl.C{=}N \\ \diagup \qquad \diagdown \\ N \qquad\quad C.Cl. \\ \diagdown\!\!\diagdown \qquad \diagup\!\!\diagup \\ Cl.C{-}N \end{matrix}$ Serullas. A. P. (2) XXXV. 291. 337. XXXVIII. 370.



D. 6,35 (Rechnung 6,385) (Bineau. A. P. (2) LXVIII. 424). S. 1,32. Sm. 140°. Sp. 190° (Serullas).

Bildet sich durch Polymerisation aus Chlorcyan unter gewöhnlichen Umständen; Wärme erleichtert diese Umwandlung; so erhielt Klein beim Erhitzen der früher angeführten Verbindung von Chlorcyan und Eisenchlorid festes Chlorcyan (l. c.), auch die Anwesenheit der freien Halogene scheint dasselbe herbeizuführen: Würtz erhielt aus seinem Chlorcyanwasserstoff, also aus Chlorcyan und Cyanwasserstoff durch Chlor (C. r. XXIV. 437) oder Brom, Serullas (A. P. (2) XXXVIII. 330) und Gautier (J. P. C. 45) aus Cyanwasserstoff vermittelst Chlor, Naumann schliesslich (B. B. III. 523) sofort aus Chlorcyan und Chlor das feste Polymerisationsproduct.

3. Cyanurbromid $(BrCN)_3$. Eghis. B. B. III. 159.

Sm. 300°. Nicht unzersetzt flüchtiger Körper, der in der Wärme durch Polymerisation des Bromcyans entsteht. Es verdient bemerkt zu werden, dass Serullas (A. P. (2) XXXVIII. 370) bei Einwirkung von Brom auf Cyanwasserstoff schon ein festes Product, anscheinend wohl Cyanurbromid, beobachtet hat.

C. In eine dritte Gruppe von der Gesammtformel:

$$Cl\,C\begin{matrix}\diagup N\overset{''}{X} \\ -N\overset{''}{X} \\ \diagdown N\overset{''}{X}\end{matrix}$$ reihen sich folgende Körper ein:

Bromnitroform $BrC(NO_2)_3$. Schischkoff. A. C. CXIX. 247.

Digitized by Google

Sm. 12°. Körper, der sich aus Nitroform und Brom im Sonnenlichte bildet.

Metallderivate des Nitroforms.

Unter Einfluss der Nitrogruppen hat der Kohlenstoff im Nitroform, wie im Nitromethan eine ausgeprägte Neigung, sich Metallen anzulegen, wodurch sich erstgenannter Körper als Säure verhält. Das Natrium-, Kalium-, Silbersalz u. s. w. $(M.C(NO_2)_3)$ wurden von Schischkoff dargestellt (l. c.).

II. In zweiter Linie stellen sich die Verbindungen, worin der Kohlenstoff, ausser der dreifachen Bindung an trivalente Atome, sich zweiatomigen Elementen, somit Sauerstoff oder Schwefel, angelegt hat. Die früher gewählte Eintheilung führt hier wieder zur Trennung dreier natürlichen Gruppen, die in folgender Weise schematisch darstellbar sind:

$$(\overset{'}{R})OC \equiv N; \quad (\overset{'}{R})OC\begin{matrix}\diagup N(\overset{'}{X}) \\ \diagdown N(\overset{''}{X})\end{matrix} \quad \text{und} \quad (\overset{'}{R})OC\begin{matrix}\diagup N(\overset{''}{X}) \\ -N(\overset{''}{X}) \\ \diagdown N(\overset{''}{X}).\end{matrix}$$

A. Zuerst also: Körper von der Gesammtformel: $(\overset{'}{R})OC \equiv N$.

Kaliumisocyanat NCOK. Bannow. B. B. IV. 253.

Vielleicht ist obige Constitution einem Körper zuzuzählen, der bei Einwirkung von Kali auf Chlorcyan in concentrirter Lösung erhalten wurde und von dem gewöhnlichen Cyanat verschieden war; auch wurde letzteres bei Anwesenheit einer kleinen Menge Jodcyan in den isomeren Körper übergeführt, vielleicht folgendem Vorgang gemäss:

$$KNCO + JCN = KNC\begin{matrix}OCN \\ J\end{matrix} = JC\begin{matrix}OCN \\ N|K\end{matrix} = JCN + KOCN.$$

Beim Vergleich von Methyl- und Cyanwasserstoff ($H_3C.H$ und NC.H) einerseits und von Methylalkohol und diesem Körper ($H_3C.OH$ und NC.OH) andererseits hat der Säurecharakter des letzteren eine Bedeutung: wie im ersten Falle der Stickstoff seine Fähigkeit, sich Metallen anzulegen (Metallamide), dem Kohlenstoffe, woran er dreifach gebunden ist,

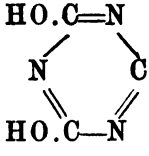
Digitized by Google

mittheilt, steigert sich unter demselben Einflusse die schon im Methylalkohol vorhandene Ersetzbarkeit des Hydroxylwasserstoffs, indem jetzt der Kohlenstoff seine durch Stickstoff geänderte Natur dem Sauerstoff überträgt.

B. Hieran reiht sich die Gruppe von der Gesammtformel:

$$(\overset{'}{R})OC\begin{cases}N(\overset{'}{X})\\ N(\overset{''}{X}).\end{cases}$$

Cyanursäure



Scheele. Op. II. 77.

Physikalische Beschaffenheit.

Fester Körper: S. 1,768 bei 0°; 2,5 bei 19°; 2,228 bei 24°; 1,715 bei 48°, hat also ein Dichtigkeitsmaximum (Troost, Hautefeuille. C. r. LXIX. 48). K. (aus Salpeter- oder Salzsäure krystallisirt) quadratisch: a:b = 1:0,6228 (Voit in Weltzien's Abhandlung A. C. CXXXII. 222). Aus der Lösung in Wasser (das in der Kälte $^1/_{40}$ davon aufnimmt) krystallisirt er als: $C_3N_3O_3H_3 + 2H_2O$. K. Monoklin: Hauptaxe: Klinod.: Orthod. = 1:0,7526:0,5728; Winkel der beiden ersteren: 73°48′ (Schabus. „Best. der Krystallgestalt." 142), nach Keferstein 73°52′ (P. A. XCIX. 275). Siehe auch Voit. l. c.

Chemisches Verhalten.

a. Bildung.

1. In erster Linie stellt sich hier die Polymerisation der Cyansäure, die zwar an und für sich Cyamelid bildend, doch unter bestimmten Umständen in die Cyanursäure sich umwandelt; hohe Temperatur oder Anwesenheit von Basen ist hierbei vielleicht entscheidend:

a. Polymerisation der Cyansäure bei Zersetzung der Cyanate. Dieselbe findet unter Cyanursäurebildung statt, wenn Kaliumcyanat mit Essig- oder Salpetersäure behandelt wird (Liebig. A. C. X. 1).

b. Polymerisation der durch unterchlorige Säure aus Cyan-

Digitized by Google

wasserstoff gebildeten Cyansäure. Hierbei erhielt Balard Cyanursäure (Gerhardt. I. 386).

c. Polymerisation der aus Harnstoff gebildeten Cyansäure. Schon durch Hitze allein spaltet sich der Harnstoff theilweise in Ammon und Cyansäure, welche letztere unter diesen Umständen Cyanursäure bildet (Wöhler. P. A. XV. 622); Körper, welche das Ammon zu binden vermögen, erleichtern diese Umwandlung, so zersetzt sich die Salzsäure- (De Vry. A. C. LXI. 249), die Salpetersäure- (Pelouze. A. P. (3) VI. 63; Wiedemann. P. A. LXXIV. 67) und die Phosphorsäureverbindung des Harnstoffs (Weltzien. A. C. CVII. 219; Schmelzer, Birnbaum. Z. f. Ch. 1869. 206) in der nämlichen Weise, letztere schon beim Sieden der Lösung, das Gleiche bewirkt Chlor (Würtz. C. r. XXIV. 436) und Phosphorpentoxyd (Weltzien. l. c.), letzteres schon bei gewöhnlicher Temperatur.

d. Polymerisation der aus Biuret gebildeten Cyansäure. Beim einfachen Erhitzen des genannten Körpers erhielt Finkh Cyanursäure (A. C. CXXIV. 331).

2. Das Cyamelid wandelt sich beim anhaltenden Kochen mit Schwefelsäure (Weltzien. A. C. CXXXII. 222) oder Kali (Troost, Hautefeuille. l. c.) in Cyanursäure um; hierbei findet, ganz wie beim Zusammenbringen von Blausuäre und Wasser, unter Wärmeaufnahme (76 Cal. pro Gramm) Volumverkleinerung statt (Troost, Hautefeuille).

3. Das Carbonyldicarbamid führt bei der Zersetzung durch Hitze, beim Kochen mit verdünnten Alkalien und Säuren, bei Einwirkung von Kohlenoxychlorid ebenfalls zur Bildung von Cyanursäure; dieselbe Umsetzung erleidet das Carbonyldibiuret unter diesen Umständen (Schmidt. J. P. V. 39).

4. Das Cyanurchlorid bildet beim Erhitzen mit Wasser, Säuren und Alkalien ebenfalls Cyanursäure (Serullas. A. P. (2) XXXVIII. 379), ähnlich verhält sich das Bromid (Eghis. B. B. III. 159).

Digitized by Google

b. Umwandlung.

1. Durch Hitze wird die Cyanursäure in Cyansäure zurückverwandelt (Liebig, Wöhler. P. A. XX. 383).

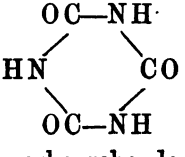
2. Anhaltendes Kochen mit concentrirten Säuren führt dieselbe Zersetzung herbei, indem Kohlendioxyd und Ammon als weitere Producte auftreten (Liebig, Wöhler. l. c.).

3. Die unterchlorige Säure verbrennt die Cyanursäure zu Stickstoff und Kohlendioxyd unter einer Wärmebildung von 1940 Cal. pro Gramm (Troost, Hautefeuille. C. r. LXIX. 202).

4. Pentachlorphosphor führt sie in Cyanurchlorid über (Schiff. A. C. CVI. 116; Beilstein. A. C. CXVI. 357).

Wenn der Cyanursäure obige Formel, die erst im Nachfolgenden ihre Begründung finden kann, beigelegt wird, so muss bei Ueberführung der Cyansäure in dieselbe zuerst eine Umwandlung von OCNH in NCOH stattfinden, was ein in folgender Weise vor sich gehender Wasserstoffaustausch zwischen zwei Molekülen Cyansäure in sich schliesst:

$\begin{matrix} OCNH \\ HNCO \end{matrix}$, wobei vielleicht die Temperatur eine Rolle spielt, während bei Oxydation des Cyanwasserstoffs sofort das isomere NCOH sich bilden könne. Das Entstehen der Cyanursäure aus Carbonyldicarbamid ($H_2N.CO.NH.CO.NH.CO.NH_2$) und Carbonyldibiuret ($H_2N.CO.NH.CO.NH.CO.NH.CO.NH.CO.NH_2$) liesse sich besser mit der Annahme der Formel



für Cyanursäure in Einklang bringen, wenn eine vorhergehende Bildung von Cyansäure ausgeschlossen wäre.

Salze der Cyanursäure.

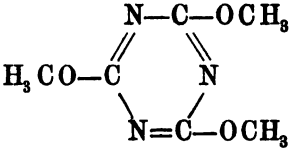
Die Ersetzbarkeit des Hydroxylwasserstoffs durch Metalle hier wie bei der Isocyansäure durch Bindung des Kohlenstoffs an Stickstoff bedingt, ertheilt diesem Körper den Charakter

Digitized by Google

einer dreibasischen Säure, womit die Existenz dreier Salzreihen ($C_3N_3O_3M_3$, $C_3N_3O_3M_2H$ und $C_3N_3O_3MH_2$) einerseits, diejenige mehrerer Doppelsalze ($C_3N_3O_3M_2'M''$, u. s. w.) andererseits in Einklang steht; diesbezüglich sei auf die Abhandlungen von Liebig (A. C. XXVI. 121) und Wöhler (A. C. LXII. 241) verwiesen; auch war es hier, wie beim Methylaldehyd, die Zusammensetzung der festen Derivate, die zur Annahme derjenigen Molekulargrösse führte, welche nachher in anderer Weise festgestellt wurde. Merkwürdig bleibt immerhin das bei einzelnen Salzen beobachtete leichte Zerfallen der Cyanurkette, so die Bildung des Chlorcyans (ClCN) bei Einwirkung des Pentachlorphosphors (Beilstein. A. C. CXVI. 357), diejenige des Kohlendioxids und Ammons aus dem Kaliumsalz bei Electrolyse (Schlagdenhauffen. J. Pharm. (3) XLIV. 100), und diejenige des Harnstoffs, der Blausäure und des Ammons bei Reduction des Bleisalzes (Wöhler. l. c.).

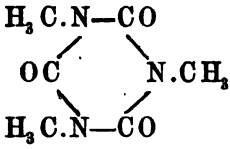
Schliesslich sei erwähnt, dass Weltzien wahrscheinlich eine Verbindung von Cyanursäure und Harnstoff bei der Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf letzteres erhielt (A. C. CVII. 219), während Liebig (A. C. X. 32) als Cyanilsäure einen der Cyanursäure gleich zusammengesetzten Körper beschrieb, der, ebenfalls mit zwei Molekülen Wasser krystallisirend, schon durch Sieden seiner Lösung in die eigentliche Cyanursäure übergeführt wurde.

Methylcyanurat



Das isocyansaure Methyl ($NCOCH_3$), wie Hofmann und Oelshausen (B. B. III. 269) es durch Chlorcyan aus Kaliummethylat zu erhalten versuchten, wandelt sich sofort, wie der hohe Schmelzpunkt ergibt (132°), in den polymeren Körper um; beim Sieden (160°—170°) findet eine zweite Zersetzung statt, die zum isomeren

Digitized by Google



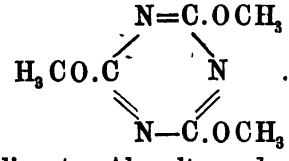
führt. Während anfangs Kali unter Bildung von Cyanursäure und Methylalkohol einwirkt, findet im Destillat dabei Umwandlung in Methylamin und Kohlendioxyd statt. Wohl deshalb erhielt auch Würtz (A. P. (3) XLII. 43) beim Erhitzen von Kaliumcyanurat und methylsulfonsaurem Kali nicht das Cyanurat, sondern sein Isomeres. (Siehe auch Cloëz. C. r. LXX. 1172.)

Die Bildung der Cyanursäure in obiger Weise scheint für deren Constitution wohl am meisten bestimmend. Wo die Einwirkung von Kaliummethylat auf Chlorcyan in zwei Richtungen vor sich gehen konnte:

$$(1)\ NCCl + KOCH_3 = NCOCH_3 + ClK$$

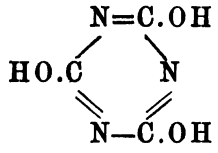
$$(2)\ ClCN + KOCH_3 = OC\begin{cases} N\begin{matrix} CH_3 \\ K \end{matrix} \\ Cl \end{cases} = KCl + OCNCH_3$$

wird einerseits durch die schwierige Aufhebung einer Sauerstoffmethylbindung, andererseits durch die Bekanntheit des Körpers $OCNCH_3$ mit seiner durch Zersetzung an Stickstoff gebunden hervortretenden Methylgruppe, die zweite Möglichkeit ausgeschlossen. Dass die Polymerisation ohne Verschiebung des Methyls (und Anlegen desselben an Stickstoff) stattgefunden hat, wird wahrscheinlich aus dessen Auftreten als Methylalkohol auch nach dem genannten Vorgang; dieser führt also (der Dampfdichte des Aethylderivates gemäss) zu der Verbindung:

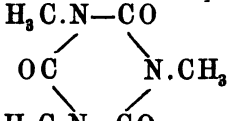


. Die Zersetzung schliesslich durch Kali unter Abspaltung der Methylgruppen lässt sich am einfachsten durch Annahme der Bildung eines Salzes der Säure

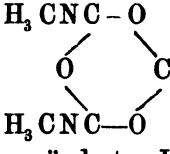
Digitized by Google



deuten; dieselbe ist die Cyanursäure. Die Umwandlung in das isomere Esterderivat, wobei sich die Methylgruppen nothwendig dem Stickstoff anlegen, wie auch deren nachheriges Auftreten als Methylamin ergibt, kann entweder



die Bildung eines Körpers: oder diejenige



eines gleich zusammengesetzten: herbeiführen, wobei die Annahme vom ungeänderten Kohlenstickstoffkern ersteren bevorzugt, und das gänzliche Zerfallen in Methylamin und Kohlensäure eine Erklärung gibt: bekanntlich wird Methylamin ($H_3C.NH_2$) vom Kali nicht, Formamid $\left(\begin{matrix}H\\O\end{matrix}C.NH_2\right)$ davon wohl unter Trennung von Kohlenstoff und Stickstoff angegriffen, während dieselbe bei Methylcyanat ($H_3C.N.CO$) demgemäss gerade zwischen dem sauerstofftragenden Kohlenstoff und Stickstoff stattfindet, als wäre die Bindung an negativen Stickstoff durch Bindung an negativen Sauerstoff gelindert.

An diese Sauerstoffderivate schliessen sich diejenigen des Schwefels, in erster Linie also: A. Körper von der Gesammtformel: $\overset{'}{(R)}SC \equiv N$.

1. $NCSH$. **Rhodanwasserstoffsäure** (Winterl. 1790. Neues allg. J. v. Gehlen. II. 460).

Physikalische Beschaffenheit.

Sm. — 10°. Sp. 102°,5 (Vogel, Schweigger's Ann. XXIII. 30). In Wasser reichlich löslich hat die 12,7 % haltige Lösung ein S. 1,04 bei 17° (Hermes. J. P. XCVII. 465).

Digitized by Google

Chemisches Verhalten.

a. Bildung.

1. Blausäure scheint unter Umständen Schwefel aufnehmen zu können; wird sie mit Schwefelwasserstoff der Luft ausgesetzt, so erfolgt Rhodanwasserstoffbildung (Würtz. Dict.). Schwefel in Schwefelammon bewirkt die gleiche Umwandlung (Liebig. A. C. LXI. 126). Leichter noch als Cyanwasserstoff nehmen Cyanmetalle Schwefel auf, entziehen denselben sogar Polysulfüren. So bildet sich Rhodankalium aus Schwefel und Cyankalium beim Zusammenschmelzen (Babçock. Chem. News. XIV. 100) oder beim Kochen mit Wasser (Porret. P. T. 1814. 527; Skey. Chem. News. XXVII. 179; Löwe. J. P. LX. 478); mehrfach Schwefelkalium thut in diesem Falle dasselbe (Porret. l. c.).

2. a. In zweiter Linie stellt sich die allmälige Zersetzung der Schwefelcarbaminsäure. Während dieselbe beim Erhitzen wie das Sauerstoffderivat zerfällt: $SC\begin{matrix}NH_2\\SH\end{matrix}$ tritt bei allmäliger Zersetzung ein zweiter Vorgang in den Vordergrund, der zur Rhodanwasserstoffbildung führt: $HSC\begin{matrix}N\\S\end{matrix}H_2$ (Debus. A. C. LXXIII. 26; Mulder. A. C. CLXVIII. 228; Fleischer. B. B. IX. 439). Auch die Salze dieser Säure zersetzen sich in derselben Weise, besonders wenn das Austreten von Schwefelwasserstoff durch Alkalien gefördert wird.

b. Wo sich die Schwefelcarbaminsäure aus Schwefelkohlenstoff und Ammon bildet, ist das Auftreten des Rhodanwasserstoffs beim Zusammenerhitzen der letzten Agentien auf obige Bildungsweise zurückführbar (Millon. J. Pharm. (3) XXXVIII. 401; Pierre, Jeannel. C. r. LXXX. 1311; Berthelot. A. C. CXLVIII. 266; Hartogh Heys. Arch. Neêrl. V. 240):

$$SCS + NH_3 = SC\begin{matrix}NH_2\\SH\end{matrix} = H_2S + NCSH.$$

c. Hier reihen sich auch die Bildungsweisen des Rhodanwasserstoffs an, wobei Körper durch Erhitzen unter Abspaltung

Digitized by Google

von Schwefelkohlenstoff und Ammon zerfallen, wie Hydranzothin (Debus. A. C. LXXIII. 26), Thiuramsulfid (Zeise. A. C. XLVII. 24) und Persulfocyansäure (Völckel. A. C. XLIII. 74).

d. Schliesslich lässt sich auf vorübergehende Bildung von Schwefelcarbaminsäure die Umwandlung des Ammoniumthiocarbonats in Rhodanwasserstoff beim Erhitzen zurückführen (Gélis. J. Pharm. (3) XXXIX. 95):

$$SC\begin{matrix}SNH_4\\SNH_4\end{matrix} = SH_2 + SC\begin{matrix}NH_2\\SNH_4\end{matrix} = H_4NSH + SC\begin{matrix}NH_2\\SH\end{matrix}$$

3. Das halbgeschwefelte Ammoniumcarbonat, auch der Umwandlung in Harnstoff fähig, kann sich unter Umständen unter Bildung von Rhodanwasserstoff zersetzen (Berthelot. A. C. CXLVIII. 266):

$$OC\begin{matrix}NH_2\\SNH_4\end{matrix} = H_2O + NCSH.NH_3.$$

Dieses Zerfallen stellt sich ganz dem der Schwefelcarbaminsäure an die Seite:

$$HSC\begin{matrix}N\,|\,H_2\\|\,S\end{matrix} \quad \text{und} \quad HSC\begin{matrix}N\,|\,H_2\\|\,O\end{matrix}.$$

4. Der Schwefelharnstoff verwandelt sich beim Erhitzen (160°—170°) (Volhardt. B. B. VII. 92), sowie bei Einwirkung von salpetriger Säure (Claus. B. B. IV. 145; VI. 726) in Rhodanwasserstoff, oder vielmehr in dessen Ammoniaksalz. Wahrscheinlich lässt sich hierauf die Bildung von Rhodanwasserstoff beim Erhitzen von Kohlendisulfid und Harnstoff zurückführen, da Zwischenbildung von Schwefelharnstoff hierbei stattfinden kann (Fleury. A. C. CXXIII. 144; Ladenburg. B. B. I. 273):

$$OC\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + SCS = SC\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + OCS = NCSH.NH_3 + OCS.$$

5. Die Disulfocyansäure und ihre Salze verwandeln sich beim Erhitzen in die entsprechenden Rhodanderivate (Fleischer. A. C. CLXXIX. 204). Wo im vierten Falle aus dem zunächst

Digitized by Google

zu erwartenden Körper SCNH durch Einwirkung zweier Moleküle: $\begin{matrix} SCN|H \\ H|NCS \end{matrix}$ den wirklich auftretenden NCSH sich bildet, findet im zweiten Falle eine ganz ähnliche Umwandlung im Doppelmolekül, Dicyansäure, selbst statt: $\begin{matrix} S\,C-N|H \\ H|N-C\,S \end{matrix}$.

b. Umwandlung.

1. Schon an und für sich erleidet die Rhodanwasserstoffsäure eine Umwandlung (Hermes. J. P. XCVII. 485), welche bei Anwesenheit von Säuren bestimmt unter Bildung von Cyanwasserstoff und Persulfocyansäure vor sich geht, wobei ersterer theilweise in Ameisensäure und Ammoniak zerfällt (Wöhler, Gilbert's Ann. LXIX. 271; Liebig. A. C. X. 8; Völckel. A. C. XLIII. 74):

$$3(NCSH) = N_2C_2S_3H_2 + NCH;$$

vielleicht ist die sich hierbei in erster Linie bildende Disulfocyansäure im Stande, einem dritten Molekül Rhodanwasserstoff seinen Schwefel zu entziehen.

2. Reduction. Wasserstoff in stat. nasc. legt sich einerseits zwischen Schwefel und Kohlenstoff, wodurch eine sofortige Spaltung in Schwefelwasserstoff und Blausäure erfolgt; letztere führt bei fortschreitender Reduction zu Methylaminbildung (Merz, Weith. Z. f. Chem. 1868. 609; Hofmann. B. B. I. 179):

$$NCSH + H_2 = NCH + HSH.$$

Andererseits legt sich der Wasserstoff zwischen Stickstoff und Kohlenstoff, wohl unter Bildung von Producten: $HNC\overset{SH}{H}$ und $H_2NC\overset{SH}{H_2}$; im letzteren findet aber die Amidgruppe im Sulfhydril das Fehlende, um als Ammon auszutreten:

$$H_2C\begin{matrix} S|H \\ NH_2 \end{matrix} = H_2CS + NH_3,$$

Digitized by Google

eine Zersetzung, ganz derjenigen der Thiocarbaminsäure entsprechend:

$$SC\begin{matrix}S\,|\,H\\ |\,NH_2\end{matrix} = SCS + NH_3.$$

Wirklich wurden Methylensulfid und Ammoniak von Hofmann als Reductionsproducte beobachtet (l. c.).

3. Oxydation. In saurer Lösung entziehen Oxydationsmittel dem Rhodanwasserstoff mit grösster Leichtigkeit Schwefel, wodurch einerseits Blausäure, andererseits Schwefelsäure entsteht. Kaliumpermanganat wurde hierzu von Péan de St. Giles (C. r. XLVI. 624) und Mulder (B. B. VII. 1636) benutzt; Chromsäure, Mangan- und Bleiperoxyd von Hadow (Chem. Soc. J. XI. 174); Salpetersäure und Chlor von Porret (l. c.; auch von Hadow). Eben durch dieses leichte Austreten des Schwefels gewinnt die Annahme, dass Disulfocyansäure denselben dem Rhodanwasserstoff zur Bildung von Persulfocyansäure zu entziehen vermag, an Wahrscheinlichkeit.

4. Zersetzung durch Wasser. In erster Linie bildet sich hier bei mässiger Einwirkung (Behandlung von Rhodankalium mit Schwefelsäure) Kohlenoxysulfid (Thann. A. C. Suppl. V. 236; siehe auch Letts. B. B. V. 669 und Kekulé. B. B. VI. 110). Wiewohl, falls nur die rohe Formel in Betracht gezogen wird, diese Umwandlung derjenigen der Cyansäure in Kohlendioxyd und Ammon ähnlich ist:

$$HSCN + H_2O = H_3N + SCO$$
$$HOCN + H_2O = H_3N + OCO$$

muss beim Unterschied zwischen Atomverkettung in Rhodanwasserstoff (HSCN) und Cyansäure (HNCO) entweder vorhergehende Umwandlung im ersten Falle oder eine andere Einwirkungsweise von Wasser unter Zwischenbildung von Oxysulfocarbaminsäure angenommen werden, wie sie folgende Formel veranschaulicht:

$$HSCN + H_2O = HSC\begin{matrix}NH_2\\ O\end{matrix} = OC\begin{matrix}NH_2\\ SH\end{matrix} = NH_3 + OCS.$$

Digitized by Google

Die Bildung von Schwefelwasserstoff in der nämlichen Reaction, sowie die Entwicklung der Kohlensäure rührt vom weiteren Zerfallen des Kohlenoxysulfids her:

$$OCS + H_2O = OCO + H_2S.$$

Dadurch wird sodann eine andere Umwandlung des noch vorhandenen Rhodanwasserstoffs veranlasst:

5. Zersetzung durch Schwefelwasserstoff. Ganz wie Wasser in erster Linie Kohlenoxysulfid zu bilden vermag, scheint das geschwefelte Wasser Bildung von Kohlendisulfid zu veranlassen, vielleicht wieder unter vorhergehendem Auftreten von geschwefelter Carbaminsäure (Völckel. P. A. LVIII. 135):

$$HSCN + H_2S = HSC\overset{NH_2}{S} = SC\overset{NH_2}{SH} = SCS + NH_3.$$

Hier findet sogar diese Annahme eine Stütze in der Thatsache, dass von verschiedenen Seiten die Bildung der Thiocarbonsäure, also vorübergehend der Thiocarbaminsäure unter Einwirkung von Schwefel- auf Rhodanwasserstoff beobachtet wurde (beim Erhitzen des Rhodanammoniums entsteht u. A. trisulfocarbonsaures Ammon. Delitsch. J. P. IX. 1; Volhardt. J. P. IX. 6; Claus. A. C. CLXXIX. 112, 148):

$$HSCN + H_2S = HSC\overset{NH_2}{S};$$

$$SC\overset{NH_2}{SH} + H_2S = SC\overset{SH}{SH} + NH_3.$$

Salze des Rhodanwasserstoffs.

Diesbezüglich sei nur das Hauptsächliche angeführt. Beim Vergleich von H_3CH und NCH einerseits, H_3COH und $NCOH$, H_3CSH und $NCSH$ andererseits lässt sich erwarten, dass der Stickstoff seine Fähigkeit, sich Metallen anzulegen, die er in der Blausäure dem Kohlenstoff mittheilt, die in der Isocyansäure von diesem auf den Sauerstoff übertragen wurde, im Rhodanwasserstoff den Schwefel in erhöhtem Grade befähigen wird, Metalle zu binden; wirklich verhält sich auch dieser Körper

Digitized by Google

dem Mercaptan gegenüber als eine stärkere Säure, hat aber eine Eigenthümlichkeit beibehalten, die theilweise wenigstens vom Schwefel herrührend, im Methylalkohol z. B. fehlt, und zwar diejenige, seine Wasserstoffatome leichter mit Schwer-, als mit Leichtmetallen auszutauschen, eine Eigenthümlichkeit, welche wesentlich die Wasserstoffatome in deren Schwefelverbindung (H_2S) von denjenigen in deren Sauerstoffverbindung (H_2O) unterscheidet. Wie das Quecksilbermercaptid sein Metall fester zurückhält, als die entsprechende Natriumverbindung, verhält sich auch das Quecksilberrhodanid dem Natriumsalz gegenüber. Es sind Beispiele des allgemeinen Satzes, dass im complicirten Molekül jedes Atom in erster Linie die Eigenthümlichkeiten beibehält, die dasselbe in den einfachen Verbindungen charakterisiren, dass dieselben jedoch in zweiter Linie von denjenigen der an dasselbe gebundenen Atome beeinflusst werden, und zwar in der Weise, dass es zum Theil die Natur davon übernimmt, als gelte es eine Bewegung, die durch fortwährendes Zusammenstossen übertragen wird.

Eine zweite Eigenthümlichkeit, deren Erklärung nicht so nahe liegt, ist die Fähigkeit der Rhodanwasserstoffsäure, Doppelsalze und sogar saure Salze zu bilden (Chromosulfocyansäure $Cr_2(NCS)_{12}H_6$. Rösler. A. C. CXLI. 185; Quecksilbersulfocyansäure $Hg(NCS)_4H_2$. Hermes. J. P. XCVII. 465; Platinsulfocyansäure $Pt(NCS)_4H_2$. Buckton. Chem. Soc. J. VII. 22), welche letzteren sich jedoch leicht in Säure und Salz zersetzen. Die mehrfache Bindung von Stick- und Kohlenstoff schliesst immerhin das mögliche Vorhandensein einer polymerisirten Rhodanwasserstoffsäure nicht aus: $(NCSH)_n$.

In dritter Linie seien die krystallographischen Angaben zusammengestellt:

$NCSTh$. Quadratisch. (v. Miller. P. R. XIV. 555).

$(NCS)_2Pb$. Monoklin. a (Klinod.) : b (Hauptaxe.) : c (Orthod.) = 1,162 : 1 : 0,923 a b = 65° 2′ (Schabus. W. B. 1850. 108).

$2(NCS.NH_3)_2Hg + H_2O$. Monoklin. (Koch. Siehe Fleischer. A. C. CLXXIX. 225.)

Digitized by Google

$(NCS)_4Hg(NH_4)_2$. Monoklin. (Koch. l. c.)
$(NCS)_2AgK$. Rhombisch. (Grailich. W. B. XXVII. 3.)
$(NCS)_3PtK$. Regulär. (Keferstein. P. A. XCIX. 275.)

Schliesslich soll noch Einiges über die Zersetzungen der Salze, den Säuren gegenüber ausgenommen, wovon schon die Rede war, hier Platz finden:

1. Durch Einwirkung von Chlor wurde aus Rhodankalium Chlorcyan, Chlorschwefel und Chlorkalium erhalten, ersteres trat, in Folge der Anwesenheit des Chlors, als Cyanurchlorid auf:

$$NCSK + 2(Cl_2) = NCCl + ClSCl + ClK$$

(Liebig, Völckel. P. A. LVIII. 152; Liebig. P. A. XCI. 445, A. C. X. 6). Das Silbersalz erlitt dieselbe Umwandlung (Linnemann. A. C. CXX. 36). Auch Pentachlorphosphor wirkt in der Hitze auf Kaliumrhodanid ganz wie Chlor, während bei Einwirkung in der Kälte das zu erwartende Chlorcyan folgender Gleichung gemäss (Schiff. A. C. CVI. 116) auftritt:

$$NCSK + PCl_5 = NCCl + SPCl_3 + KCl.$$

2. Sogar in der Glühhitze existenzfähig (Nöllner. P. A. XCVIII. 189) giebt obiges Salz dabei an Metalle (Silber und Eisen) seinen Schwefel ab (Gélis. Dingler's Pol. Journ. C. LXVIII. 219), während der Sauerstoff, der beim Zusammenbringen mit Kaliumpermanganat in alkalischen Lösungen Cyanatbildung (Péan de St. Giles. C. r. XLVI. 624), bei Electrolyse Cyanwasserstoffentwicklung (Schlagdenhauffen. Journ. de Pharm. (3) XLIV. 100; Porret. P. T. 1814. 527) herbeiführt, unter diesen Umständen gänzliche Verbrennung zu Sulfat bewirkt.

3. Das Rhodanammonium verwandelt sich in hoher Temperatur in Schwefelharnstoff (Reynolds. Chem. Soc. J. (2) VII. 1), vielleicht unter vorübergehender Aufnahme und Abgabe von Schwefelwasserstoff, durch dessen Anwesenheit auch die Bildung des Ammoniumtrisulfocarbonats veranlasst wird (l. c.):

$$H_4NSCN + SH_2 = H_4NSC\overset{NH_2}{S} = H_2NC\overset{NH_2}{S} + H_2S$$

Volhardt fand (J. P. IX. 6), dass die entgegengesetzte

Digitized by Google

Umwandlung bei der nämlichen Temperatur erfolgt, wobei obiger Vorgang stattfindet; dadurch stellt sich ein Gleichgewicht in bestimmten Verhältnissen zwischen Schwefelharnstoff und Rhodanammonium ein.

Die Lösungswärme des Kaliumrhodanids in Wasser fand Berthelot auf — 5700 (C. r. LXXVII. 24; siehe auch Rudorff. B. B. II. 68).

2. Rhodanjodid. (NCSJ) Linnemann. A. C. CXX. 36.

Wurde als leicht zersetzbare Flüssigkeit aus Rhodansilber und Jod erhalten:

$$NCSAg + J_2 = NCSJ + JAg.$$

3. Schwefligsäurecyanid. (NCSOCN) Gauhe. A. C. CXLIII. 263.

Sm. 70°. S. 1,44 bei 18°. Entsteht bei Einwirkung von Schwefligsäurechlorid auf Cyansilber, und wird von Wasser, leichter von Alkalien und Säuren in Schwefeldioxyd und Cyanwasserstoff verwandelt.

4. Rhodanphosphor und -Arsen ($(NCS)_3P$ und $(NCS)_3As$) wurden von Miquel aus Bleirhodanid und Chlorphosphor oder Chlorarsen erhalten (S. C. XXVI. 1).

5. Rhodansilicium entstand in der nämlichen Weise aus Siliciumchlorid und Schwefelcyanblei (Miquel. S. C. XXV. 501).

6. Rhodanmethyl. $NCSCH_3$ (Cahours. A. P. (3) XVIII. 261).

Physikalische Beschaffenheit.

D. 2,5619 (Rechnung 2,537). Sp. 132—133° (Cahours), 132°,9 bei 0,757 Mr. (Pierre. A. P. (3) XXXIII. 199). S. 1,115 bei 16° (Cahours), 1,0879 bei 0° (Pierre). A. $0{,}0009707155 + 0{,}0_{(5)}12544\,t + 0{,}0_{(7)}118\,t^2$ (0—70); $0{,}0009480775 + 0{,}0_{(6)}24991\,t + 0{,}0_{(8)}23\,t^2$ (70°—126°) (Pierre).

Digitized by Google

Chemisches Verhalten.

a. Bildung.

Cahours (l. c.) erhielt das Rhodanmethyl bei Einwirkung von Rhodankalium auf methylschwefelsauren Kalk, später (C. r. LXXXI. 1165) aus Bromcyan und Schwefelmethyl:

$$H_3CSCH_3 + BrCN = H_3CSCN + BrCH_3.$$

b. Umwandlung.

Die Einwirkung von Chlor geht im Sinne folgender Gleichung vor sich:

$$NCSCH_3 + 2Cl_2 = NCCl + ClSCl + ClCH_3$$

unter Bildung von Chlorcyan, das sich durch die Anwesenheit des freien Chlors in Cyanurchlorid verwandelt, Chlorschwefel und Chlormethyl, welches als Chlorkohlenstoff auftritt. Nebenbei entsteht das gechlorte Schwefelmethyl (Cl_3CSCCl_3), dessen Bildung, wie auch die Einwirkung von Bromcyan auf Schwefelmethyl, unter vorübergehendem Auftreten von Sulfinkörpern vor sich gehen kann (Cahours. l. c.; Riche. C. r. XXXIX. 910):

$$\begin{matrix} NC \\ H_3C \end{matrix}\!\!>\!S + ClCH_3 = \begin{matrix} NC \\ H_3C \end{matrix}\!\!>\!\overset{IV}{S}\!<\!\begin{matrix} Cl \\ CH_3 \end{matrix} = NCCl + H_3CSCH_3 \quad (1)$$

$$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix}\!\!>\!S + BrCN = \begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix}\!\!>\!S\!<\!\begin{matrix} Br \\ CN \end{matrix} = H_3CBr + H_3CSCN \quad (2)$$

(vergleiche die Methylarsenderivate).

Die Einwirkung von Kali geht unter Bildung von Methyldisulfid, Cyankalium und kohlensaurem Kali vor sich, führt also eine Spaltung des Moleküls zwischen Cyangruppe und Schwefel ($NC|SCH_3$) herbei, wonach ersteres als Cyanur und Cyanat, resp. Carbonat, austritt. Aehnlich scheint das Schwefelkalium einzuwirken, hierbei erfolgt auch Bildung von Methyldisulfid, während die Cyangruppe als Rhodanat austritt (Cahours. l. c.).

Auch Oxydationsmittel spalten das Molekül an der nämlichen Stelle unter Auftreten von Methylsulfonsäure (Muspratt. A. C. LXV. 251).

Digitized by Google

Jodmethyl schliesslich scheint eine Umwandlung zu bewirken, die derjenigen, welche bei der Einwirkung von Chlor vorausgesetzt wurde, völlig analog ist:

$$\begin{matrix} H_3C \\ NC \end{matrix}S + JCH_3 = \begin{matrix} H_3C \\ NC \end{matrix}S\begin{matrix} CH_3 \\ J \end{matrix} = H_3CSCH_3 + JCN,$$

wenigstens wurde hierbei Schwefelmethyl (in wesentlichem Trimethylsulfinjodid) erhalten, nur das Jodcyan wurde vergeblich gesucht (legt sich vielleicht dem Jodmethyl an) (Cahours. C. r. LXXXI. 1165).

Ueber die Isomerie des erwähnten Körpers ($NCSCH_3$) mit Methylsenföl ($SCNCH_3$) sei bemerkt, dass sämmtliche hier angeführte Zersetzungen, wo sie nicht ein gänzliches Zerfallen des Moleküls bewirken, zu Producten führen, die im ersten Falle die Methylgruppe an Schwefel, im letzteren an Stickstoff gebunden, enthalten, ganz wie es in den ursprünglichen Körpern angenommen wird.

7. Rhodanmethylen. $H_2C(SCN)_2$. Lermontoff. B. B. VII. 1282.

Sm. 100°. Bildet sich aus Jodmethylen und Rhodankalium, wird durch Salpetersäure unter Abspaltung der Cyangruppe in Methylendisulfonsäure umgewandelt, während ein theilweises Fortschreiten der Reaction die Bildung von Schwefelsäure herbeiführt.

8. Schwefelcyankohlensäure. $OC\begin{matrix} SCN \\ OH \end{matrix}$. Henry. J. P. IX. 464.

Einige Salze dieser Säure wurden von Henry beschrieben, auch die Säure scheint existenzfähig (Sm. 43°). Delitsch legt jedoch sämmtlichen Körpern eine andere Formel bei (J. P. X. 116).

9. Schwefelcyan. NCSCN. Lassaigne. A. P. (2) XXXIX. 197.

Leicht flüchtiger Körper. Sm. 60° (Linnemann. A. C. CXX. 36).

Digitized by Google

Wurde aus Chlorschwefel und Quecksilber- (Lassaigne) oder Silbercyanid (Schneider. P. A. CXXIX. 634), aus Jodschwefel und Cyansilber, Jodcyan und Silbersulfid oder -rhodanid (Linnemann) erhalten.

Die Zersetzungen, von Linnemann studirt, führen in erster Linie eine einfache Spaltung zwischen Kohlenstoff und Schwefel (NC|SCN) herbei: so bewirkt Reduction die Bildung von Cyan- und Rhodanwasserstoff, Kalium diejenige der Salze genannter Säuren, Jodkalium dasselbe unter Ausscheidung von Jod.

Die Zersetzung mit Wasser ist eine weniger einfache, die, wenn sie im Wesentlichen in obiger Weise vor sich geht, auch zwei Möglichkeiten zulässt:

$$\frac{NCS|CN}{H|OH} \text{ und } \frac{NCS|CN}{HO|H},$$

also vier Zersetzungsproducte herbeiführen muss. Wirklich wurden einerseits Rhodan- und Cyanwasserstoff aufgefunden, während die Cyansäure als Ammoniak und Kohlensäure auftrat; statt des zu erwartenden NCSOH wurde Kohlenoxyd und Schwefelsäure beobachtet.

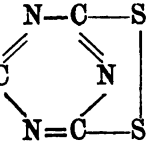
Auch Schwefelwasserstoff scheint in diesen zwei Richtungen zersetzend einzuwirken, nicht nur Rhodanwasserstoff: $\frac{NCS|CN}{H|SH}$ sondern auch Cyanwasserstoff: $\frac{NCS|CN}{HS|H}$ fand sich vor.

Während schliesslich Schwefelkalium und Ammon dieselben Zersetzungsproducte lieferten, zeigte das Auftreten des erstgenannten Körpers bei Einwirkung von Kali, dass sich der Schwefel dabei gänzlich von den Cyangruppen loslöst.

B. Körper von der Gesammtformel: $(\overset{'}{R})SC\begin{matrix}N(\overset{'}{X}) \\ N(\overset{''}{X})\end{matrix}$.

Digitized by Google

Hierher gehört ausser der nur beiläufig erwähnten Disulfocyansäure (Claus. B. B. VII. 233) $\left((NC)_3\begin{matrix}OH\\(SH)_2\end{matrix}\right)$:

Pseudoschwefelcyan:  Wöhler. Gilbert's Ann. LXIX. 271.

Krystallinischer Körper, der sich wenig in Wasser, leichter in Alkalien, wahrscheinlich unter Bildung von Salzen löst (u. A. Liebig, Wöhler. P. A. XV. 548; A. C. X. 1; XLIII. 85. LXXXIX. 125).

Er entsteht bei Einwirkung von Salpetersäure oder Chlor auf Rhodankalium (Wöhler. l. c.), auch Rhodanammonium gibt mit erstgenanntem Körper (Claus. B. B. VI. 726) und Jod (Letnii. B. B. VIII. 767) dasselbe Product:

$$3NCSH + O(Cl_2 + H_2O) = N_3C_3S_3H + H_2O\,(H_2O + 2ClH).$$

Bei der Zersetzung tritt die Cyanurgruppe als Chlorid auf, wenn es sich um die Einwirkung von Chlor (Glutz. B. B. III. 346):

$$(CN)_3(\overset{''}{S}_2)SH + 5(Cl_2) = (CN_3)Cl_3 + (SCl_2)_3 + HCl$$

oder um diejenige von Phosphorpentachlorid handelt (Ponomareff. B. B. VII. 1040):

$$(CN)_3(\overset{''}{S}_2)SH + 3PCl_5 = (CN)_3Cl_3 + 2SPCl_3 + SCl_2 + ClH + PCl_3$$

als Cyanursäure bei Einwirkung von Wasser und Salzsäure; theilweises Fortschreiten der Reaction führt dabei zur Bildung von Ammon und Kohlendioxyd:

$$(NC)_3(\overset{''}{S}_2)SH + 3H_2O = (NC_3)(OH)_3 + H_2S + H_2S_2$$

(Glutz. l. c.). Schliesslich erwähnt Parnell das Entstehen einer nicht näher studirten Hydrothiocyansäure (A. C. XXXIX. 199), deren Bildung durch Kali herbeigeführt, besonders in verdünnten Lösungen von derjenigen des Rhodankaliums begleitet

Digitized by Google

wurde; auch bei Einwirkung von Kaliumhydrosulfür beobachtete Jamiesson letztgenanntes Product (A. C. LIX. 339).

An die Reihe der Schwefelderivate schliessen sich in kurzer Anführung die entsprechenden Selenverbindungen:

1. Selencyankalium, von Berzelius, (Traité. III. 105) aus Selen und Cyankalium dargestellt, wurde von Crookes (A. C. LXXVIII. 177) eingehender studirt, und dabei durch Zersetzung des Quecksilbersalzes mit Schwefelwasserstoff die Säure selbst erhalten, von der die leichte Spaltung in Selen- und Blausäure (besonders unter Einwirkung von Säuren) als wichtigste Eigenschaft zu erwähnen ist.

2. Selencyanmethylen $H_2C(SeCN)_2$ wurde von Proskauer (B. B. VIII. 1281) aus Jodmethylen und Selencyankalium als bei 131° schmelzender Körper erhalten, dessen Oxydation wahrscheinlich zur methylendiselenigen Säure $(H_2C(SeO_3H)_2)$ führt.

3. Selencyan $Se(CN)_2$ stellte Linnemann aus Cyansilber und Jodschwefel (A. C. CXX. 36), Schneider vermittelst Bromschwefel dar; beim Erhitzen mit Wasser zerfällt der Körper in selenige Säure und Cyanwasserstoff (P. A. CXXIX. 634).

Der zu Grunde liegenden Eintheilung gemäss schliessen sich hier diejenigen Verbindungen an, worin sich der Kohlenstoff ausser dreifacher Bindung an Stickstoff, polivalenten Metallen angelegt hat, somit die grosse Anzahl der Cyanmetalle. Den Zweck dieser Arbeit vor Auge haltend, wird es genügen, davon wie bei den Carbonaten das Hauptsächlichste zu erwähnen, und speciell folgende Punkte zu berühren:

1. Das Verhalten der Cyangruppe zu den verschiedenen Metallen.
2. Die Doppelverbindungen der Cyanmetalle.
3. Die krystallographischen Angaben, welche sich darauf beziehen.

Digitized by Google

1. Das Verhalten der Cyangruppe zu den verschiedenen Metallen.

Was schon früher aus den Eigenschaften des Kalium- und Silbercyanids erhellte, kommt hier zur allgemeinen Gültigkeit: der Stickstoff theilt bei seiner völligen Bindung an den Kohlenstoff nicht nur die Fähigkeit mit, sich Metallen anzulegen, sondern auch die Eigenthümlichkeit, Schwermetalle gewissermaassen vorzuziehen, ganz wie die Amidbildung bei Einwirkung von Ammon auf Metallverbindungen bei Schwermetallen leicht erfolgt, während die in anderer Weise gebildeten Amide der Leichtmetalle von Säuren sofort zersetzt werden. Nach Naudin und Montholon (S. C. XXVI. 122) wird das Cyanzink noch durch Kohlensäure zersetzt, die Nickelverbindung bleibt unangegriffen.

Dieses Verhalten wurde speciell und zwar in thermischer Hinsicht von Berthelot studirt (A. P. (5) V. 433), dessen diesbezügliche Zahlen hier angeführt werden, um daraus einige Schlüsse ziehen zu können:

Lösungswärme des Quecksilbercyanids in Wasser		— 3000
1. $2(HCN) + HgO$	in wässriger Lösung	+ 31960
2. $Hg(CN)_2 + 2Cl_2$	„ „ „	+ 55000
3. $HgCl_2 + 2(HCN)$	„ „ „	+ 11800
4. $Hg(CN)_2 + 2(HCl)$	„ „ „	0
5. $2(KCN) + HgCl_2$	„ „ „	+ 33400
6. $2KCl + Hg(CN)_2$	„ „ „	0
7. $2(KCN) + HgJ_2$	„ „ „	+ 9800

Die Bildungswärme des Cyanquecksilbers aus Säure und Oxyd (1) übersteigt in wässriger Lösung diejenige des Quecksilberchlorids, womit die Zersetzung des letzteren durch wässrige Blausäure in Einklang steht (3, 4); bei Abwesenheit des Wassers steigert sich die Wärmebildung im ersten Falle wenig, im zweiten bedeutend, da die Lösungswärme des Chlor- diejenige des Cyanwasserstoffs weit hinter sich zurücklässt. Dadurch kehrt sich bei Abwesenheit von Wasser die Reaction um: Blausäure ist ohne Einwirkung auf Quecksilberchlorid, während dessen Cyanid von Salzsäure zersetzt wird. (Siehe diesbezüglich:

Digitized by Google

Bussy, Buignet. A. P. (4) III. 231.) Anders verhält sich das Cyankalium: in beiden Fällen der Zerstörung durch Säuren unterliegend, führt es mit Chlor- und Jodquecksilber zu gänzlichem Umtausch, wie es die thermischen Angaben nachweisen (5, 6, 7).

2. Die Doppelverbindungen der Cyanmetalle.

Wie die Rhodanmetalle, womit die in Rede stehenden Verbindungen die Anwesenheit der Cyangruppe gemein haben, sind diese Körper durch die Fähigkeit ausgeprägt, nicht nur Doppelverbindungen, sondern auch saure Derivate zu geben, welche sich eigenthümlich verhalten. Als Grund der Betrachtungen seien wieder die thermischen Angaben gewählt, auch hier durch Berthelot gesammelt (l. c.). Dieselben berühren einerseits die Verbindung von Quecksilber- und Kaliumcyanid ($HgCy_2 . 2KCy$):

1.	Lösungswärme von NCK	— 2960
2.	„ „ $(NC)_2Hg$	— 3000
3.	„ „ $2(NCK).Hg(CN)_2$	— 13920
4.	Mischung von $(NC)_2Hg$ und $(NCK)_2$, beide in Lösung	+ 11600
5.	Einwirkung von $2(HCl)$ auf diese Lösung	+ 10400
6.	Weiterer Zusatz von Salzsäure	0

Beachtet man, dass die angewandten Wassermengen in (3) und (4) gleich waren, so ergiebt sich, dass die Einwirkung von Kalium- auf Quecksilbercyanid trocken zu 16600 Cal. führt, dass die Lösung des gebildeten Doppelsalzes in Wasser von Trennung der beiden Theile begleitet ist, und die Einwirkung von Salzsäure sich nur auf die gänzliche Zerstörung des vorhandenen Cyankaliums beschränkt. Es handelt sich also hier um eine Anlagerung, welche noch der Hauptsache nach die Eigenschaften der Theile beibehalten hat. Ganz anders im zweiten von Berthelot thermisch studirten Falle, in der Verbindung von Kalium- und Eisencyanid ($FeCy_2 . 4KCy$):

Digitized by Google

Wo die Einwirkung: 6NCH + 6KOH von 17400 Cal. begleitet wird, führt folgende: 6NCH + 4KOH + FeO zu 78600; wo also den Sauerstoffsäuren gegenüber das Eisenoxydul dem Kali in Wärmebildung weit nachsteht, findet hier das Entgegengesetzte statt, und zwar dermaassen, dass es zur Annahme einer begleitenden Einwirkung, vielleicht einer Polymerisation der Cyangruppe unter Wärmebildung nöthigt. Daraus folgt, dass das Eisen, welches diese Wirkung herbeiführt, nur unter bedeutender Wärmeaufnahme, d. i. sehr schwierig austreten kann, und demgemäss wird auch bei Einwirkung von Säuren nur das Kalium weggenommen, unter Bildung des unzerstörten Complexes, des Eisencyanwasserstoffs (Porret. P. T. 1814. 527; Posselt. A. C. XLII. 163; Reimer, Carius. A. C. CXIII. 139). (Die analogen Säuren seien hier der Hauptsache nach angeführt: Ferridcyanwasserstoff ($Fe_2Cy_{12}H_6$. Gmelin. Schweigger's Journ. XXXIV. 325; Posselt. A. C. XLII. 163), Iridiocyanwasserstoff. ($Jr_2Cy_{12}H_6$. Martius. A. C. CXVII. 357), Osmiocyanwasserstoff ($OsCy_6H_4$. Martius. l. c.) und Platincyanwasserstoff ($PtCy_4H_2$. Martius. l. c.)). Die entstandene Verbindung prägt sich aber, wie die Cyanursäure der Cyansäure gegenüber, durch einen ungleich stärkeren Säurecharakter aus, als derjenige des Cyanwasserstoffs, woraus sie der rohen Formel nach, durch theilweise Sättigung entstanden ist: bei deren Einwirkung auf Kali findet eine Wärmebildung statt (13500 für KOH), welche derjenigen, welche bei Einwirkung von Schwefelsäure frei wird, nahekommt; damit in Einklang zersetzt sie die Kaliumsalze der schwächeren Säuren, und wird die Kaliumverbindung von Schwefelsäure nur theilweise, d. i. nicht proportional der zugesetzten Menge in Sulfat verwandelt, wie die thermischen Beobachtungen ergaben, ganz den Chlormetallen ähnlich. Schliesslich wurde noch die Bildung des Ferridsalzes thermisch verfolgt, und auch diese Zahlen berechtigen den Vergleich des Ferrocyanwasserstoffs mit Salzsäure.

Nicht nur unter sich, sondern auch andern Salzen gegen-

Digitized by Google

über, zeigen die Cyanmetalle die hervorragende Fähigkeit, sich aneinander zu lagern. In erster Linie zählen dazu die Doppelverbindungen mit Rhodanmetallen, wonach beiderseits die Cyangruppe wirksam sein kann. Nur beim Cyanquecksilber wurden dieselben studirt: Böckmann (A. C. XXII. 153) und Clève (S. C. XXIII. 71) erhielten: $HgCy_2 + (K,NH_4)SCN$; $HgCy_2 + 4KSCN$; $HgCy_2 + NaSCN + 2H_2O$; $2(HgCy_2) + (Ba, Sr, Mg, Zn, Cd, Mn, Fe, Co)(SCN)_2 + 4H_2O$; $2(HgCy_2) + Ca(SCN)_2 + 8H_2O$; $2(HgCy_2) + Zn(SCN)_2 + 3NH_3$; $2(HgCy_2) + Ni(SCN)_2 + nH_2O$; $2(HgCy_2) + Cu(2NH_3.SCN)_2$; $HgCy_2 + Pb(SCN)_2$. Der Vollständigkeit halber sei hier noch die grosse Reihe der Doppelverbindungen mit Chlor-, Brom- und Jodmetallen angeführt:

$FeCy_6(NH_4)_4 + 2NH_4Cl + 3H_2O$ (Bunsen. P. A. XXXVI. 404).

$FeCy_6(NH_4)_4 + 2NH_4Br + 3H_2O$ (Bunsen, Himly. P. A. XXXVIII. 208).

$Fe_2Cy_{12}K_6 + 2KJ$ (Würtz. Dict. 1105).

$HgCy_2 + (NH_4, K, Na)Cl$; $HgCy_2 + 4NH_4Cl$; $2(HgCy_2) + (Ba, Mg)Cl_2 + 4H_2O$; $2(HgCy_2) + (Sr, Ca, Zn, Mn, Ni)Cl_2 + 6H_2O$; $HgCy_2 + 2(CoCl_2)$; $HgCy_2 + HgCl_2$ (Brett. P. M. (3) XII. 235; Poggiale. C. r. XXIII. 762; Gmelin. Handb. VIII. 17; Liebig. Schweigger's J. XLIX. 253).

Die Chloro- und Bromoplatincyanüre (Hadow. Chem. Soc. J. XIII. 106, u. A.).

Schliesslich seien hier die zahllosen Doppelsalze des Cyanquecksilbers und diejenige von Cyan- und Stickstofftitan (Würtz. Dict. 1110; Wöhler. A. P. (3) XXIX. 166), sodann die Nitroplatino- und die Nitroferricyanüre erwähnt (Würtz. Dict. l. c.).

3. Krystallographische Angaben über die Cyanmetalle.

$Fe_2Cy_{10}(NO_2)_2H_4 + 2H_2O$. Rhombisch. (Miller. P. T. 1849. 477.)

Digitized by Google

$Fe_2Cy_{10}(NO_2)_2Na_4 + 4H_2O$. Rhombisch. a : b : c = 0,765 : 1 : 0,4115 (Rammelsberg. P. A. LXXXVII. 107.)

$Fe_2Cy_{10}(NO_2)_2K_4$. Monoklin. (Miller. l. c.)

$Fe_2Cy_{10}(NO_2)_2(NH_4)_4$. Rhombisch. (Miller. l. c.)

$Fe_2Cy_{10}(NO_2)_2Ba_2 + 4H_2O$. Quadratisch. (Miller. l. c.)

$Fe_2Cy_{10}(NO_2)_2Ca_2 + nH_2O$. Monoklin. (Miller. l. c.)

$FeCy_6K_4 + 6H_2O$. Monoklin. a (Klinod) : b (Orthod.) : c (Hauptaxe) = 0,401 : 1 : 0,395 ac = 89°27′ (Wyrobouff. A. P. (4) XVI. 280.)

$FeCy_6Na_4 + 12H_2O$. Rhombisch. a:b:c = 0,7176:1:0,6057 (Bunsen. P. A. XXXVI 413).

$FeCy_6Tl_4 + 2H_2O$. Triklin. a:b:c = 1,2562:1:0,547 ab = 76°20′ ac = 80°21′ bc = 89°23′ (Wyrobouff. l. c.)

$FeCy_6(NH_4)_4 + 3H_2O$. Quadratisch. (Bunsen. l. c.)

$FeCy_6(NH_4)_4 + 2NH_4(Cl, Br) + 3H_2O$. Rhombisch und isomorph (Bunsen. l. c.; Bunsen, Himly. P. A. XXXVIII. 208).

$FeCy_6K_2Li_2 + 6H_2O$. Monoklin. a:b:c = 1,516:1,353:1 ac = 56°18′ (Wyrobouff. A. P. (4) XXI. 271).

$FeCy_6Rb_4 + 2H_2O$. Triklin. (Piccard. J. P. LXXXVI. 449).

$FeCy_6Ca_2 + 12H_2O$. Triklin. a:b:c = 1,2524:1:0,5345 ab = 43°6′ ac = 75°32′ bc = 77°12′ (Wyrobouff. A. P. (4) XVI. 280).

$FeCy_6Ba_2 + 6H_2O$. Monoklin. a:b:c = 1,0017:1:0,9536 ac = 72°48′ (Wyrobouff. l. c.).

$FeCy_6K_2Ba + 3H_2O$. Quadratisch. a:b = 0,5517:1 (Bunsen. l. c.).

$FeCy_6Sr_2 + 8H_2O$. Triklin. a:b:c = 0,6753:1:0,2529 ab = 63°38′ ac = 88°34′ bc = 84°42′ (Wyrobouff. l. c.).

$FeCy_6Sr_2 + 15H_2O$. Monoklin. a:b:c = 1,061:1,645:1 ac = 58°24′ (Wyrobouff. A. P. (4) XXI. 271).

$FeCy_6SrK_2 + 6H_2O$. Monoklin. a:b:c = 0,8944:0,64487:1 ac = 37°12′ (Wyrobouff. l. c.).

Digitized by Google

$FeCy_6CaSr + 10H_2O$. Triklin. a:b:c = 0,3554:1:0,3423 ab = 82°34′ ac = 77°9′ bc = 89°18′ (Wyrobouff. l. c.).

$Fe_2Cy_{12}K_6$. Rhombisch. a:b:c = 1:0,7725:0,622 (Schrauf. W. B. XLII; Handl. W. B. XXXII. 247; Schabus. W. B. IV. (1) 582).

$Fe_2Cy_{12}Pb_3 + 16H_2O$ ($Fe_6Cy_{36}Pb_6Ca + 48H_2O$ nach Zepharovich). Monoklin. a:b:c = 1,068:1:0,6658 ac = 71°32′33″ (Zepharovich. W. B. LIX. (2) 800).

$Fe_2Cy_{12}Ag_6 + 3NH_2 + {}^1/_2H_2O$. Monoklin. a:b:c = 0,9994:1:0,767 ac = 85°25′5″ (Zepharovich. l. c.).

$NiCy_4K_2 + H_2O$. Monoklin. a:b:c = 1,9465:1:2,3453 ac = 72°50′ (Rammelsberg. P. A. XC. 35).

$NiCy_4Ba + 3H_2O$. Monoklin. a:b:c = 0,5848:1:0,4959 ac = 104°38′ (Handl. W. B. XXXII. 246).

$Co_2Cy_{12}K_6$ und $Mn_2Cy_{12}K_6$ isomorph mit $Fe_2Cy_{12}K^9$ (Handl. l. c.).

$CuCy_2$. Monoklin. a:b = 1:0,5453 (Dauber. A. C. LXXIV. 206).

$Cu_2Cy_4K_2$. Monoklin. a:b:c = 0,9482:1:0,9645 ac = 77°8′ (Rammelsberg. P. A. CVI. 491).

$Cu_2Cy_8K_6$. Monoklin. a:b:c = 0,833:1:0,5984 ac = 74°20 (Rammelsberg. l. c.).

$HgCy_2$. Quadratisch. a:b = 0,4596:1 (De la Prorostaye. A. P. (3) VI. 159).

$HgCy_2.(AgNO_3)_2$. Rombisch. a:b:c = 0,647:1:0,446 (Hahn. Arch. Pharm. (2) XCVII. 41).

$2PtCy + ClK + 2H_2O$. Triklin. (Naumann. J. P. XXXVII. 463).

$PtCy_4K_2 + 3H_2O$. Hexagonal. (Gerhardt. I. 364).

$PtCy_4KNa + 6H_2O$. Monoklin. (Martius. A. C. CXVII. 375).

$PtCy_4Rb_2 + nH_2O$. Monoklin. a:b:c = 1,1098:1:0,6372 ac = 80°39′5″ (Ditscheiner. W. B. L. (2) 273).

Digitized by Google

$PtCy_4Li_2 + nH_2O$. Rhombisch. a:b:c = 1:2,2642:1,6225 (Schabus. Best. der Krystallgest.).

$PtCy_4Ba + nH_2O$. Monoklin. a:b:c = 1,8145:2,0861:1 ac = 75° 53′ (Schabus. W. B. IV. (1) 569).

$(PtCy_4)_2BaRb_2 + nH_2O$. Monoklin. a:b:c = 1,078:1:0,9745 ac = 62° 54′ (Ditscheiner. l. c.).

$(PtCy_4)_2Mg(NH_4)_2 + nH_2O$. Rhombisch. a:b:c = 1:0,742:0,3948 (Ditscheiner. l. c.).

$PtCy_4Ba + nH_2O$. Monoklin. a:b:c = 1:1,1583:0,5625 ac = 76° 22′ (Keferstein. P. A. XCIX. 275).

IV. Die vierte Gruppe derjenigen Carbonderivate, worin sich der Kohlenstoff dreiatomigen Elementen angelegt hat, umfasst die Körper, welche den Kohlenstoff gänzlich, also mit seinen vier Valenzen daran gebunden enthalten. Wo bis dahin die Art der anderweitig angelegten Atome der Eintheilung zu Grunde lag, ist bei Voraussetzung gänzlicher Bindung an bestimmten Elementen nur die specielle Bindungsweise in dieser Hinsicht bedingend. Somit zerfällt diese letzte Körpergruppe in vier Unterabtheilungen, die sich folgendermaassen zusammenstellen lassen:

A. $N \equiv C - (N\overset{''}{X})$, B. $(\overset{'}{X}N) = C = (N\overset{'}{X})$,

C. $(\overset{'}{X}N) = C \begin{matrix} - (N\overset{''}{X}) \\ - (N\overset{''}{X}), \end{matrix}$ D. $\begin{matrix} (\overset{''}{X}N) - \\ (\overset{''}{X}N) - \end{matrix} C \begin{matrix} - (N\overset{''}{X}) \\ - (N\overset{''}{X}). \end{matrix}$

A. Körper vom Gesammtschema: $NCN\overset{''}{X}$.

Das einfachste Glied dieser Reihe: $NCNH_2$ wurde bis jetzt nicht dargestellt; ein Derivat, das **Methylcyanamid** ($NCNH.CH_3$) erhielt Baumann (B. B. VI. 1372), wahrscheinlich aus Chlorcyan und Methylamin.

Cyanammonium ($NCNH_4$) stellt sich hierneben, darüber seien nur die Hauptsachen erwähnt: Die Bildung vermittelst Blausäure und Ammon wurde von Berthelot thermisch studirt (A. P. (5) V. 452). Aus der Wärme beim Entstehen in wässriger

Digitized by Google

Lösung (+ 1300) und derjenigen, welche bei der Lösung des schon vorausgebildeten Salzes gebunden wird (— 4360), berechnet sich, bei Bekanntheit der Lösungswärmen von Blausäure und Ammon, die Bildungswärme des festen Cyanammoniums auf 20,400 Calorien.

Genannter Körper entsteht gleichfalls beim Erhitzen von Kohlenstoff oder Kohlenoxyd in Ammon (die diesbezügliche Literatur findet sich auf pag. 28; siehe auch Kolb, Beilstein. A. C. CVIII. 88).

Schon in gewöhnlicher Temperatur der Dissociation unterliegend, erreichen bei 36° die Zersetzungsproducte den Druck der Atmosphäre (s. g. Siedepunkt); die Dampfdichte erweist die gasigen Producte als Gemisch von Ammon und Blausäure, auch unter den Umständen (bei 1040°) worin sich das Cyanammonium bildet (Deville, Troost. C. r. LVI. 891). Bei der Annahme, dass aus Cyan, Wasserstoff und Ammon genannte Verbindung zu entstehen vermag, stehen beide Thatsachen (Dampfdichte und Bildung) mit einander in Einklang.

Von den Phosphorderivaten reiht sich hier das **Phosphorcyan** $(P(CN)_3)$ ein: Schon von Leonato (A. C. XVIII. 70) und Davy (Gilb. Ann. LIV. 384) beiläufig als Einwirkungsproduct von Phosphor auf Cyanquecksilber erwähnt, wurde es von Hübner und Wehrhane eingehender studirt (A. C. CXX VIII. 254; CXXXII. 277), und als krystallinischer Körper vom Schmelzpunkt 200°—203° und etwas höherem Siedepunkt erhalten. Es bildet sich aus Phosphortri- oder Pentachlorid und Cyansilber:

1) $PCl_3 + 3AgCN = 3AgCl + P(CN)_3$
2) $PCl_5 + 4AgCN = 4AgCl + ClCN + P(CN)_3$

Schon in etwas erhöhter Temperatur selbstentzündlich, erleidet es mit Wasser sofort Zersetzung unter Bildung von Cyanwasserstoff und phosphoriger Säure:

$$P(CN)_3 + 2H_2O = PO_2H + 3NCH.$$

Digitized by Google

B. Körper vom Gesammtschema: $\overset{'}{X}NCN\overset{'}{X}$.

Cardiimid: HNCNH. Bineau. A. P. (2) LXVII. 236. LXX. 251. Cloëz, Cannizzaro. C. r. XXXII. 62. Krystallinischer, in Wasser leicht löslicher Körper. Sm. 40°.

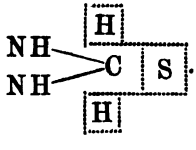
a. Bildung.

1. Aus Chlor-, Brom- oder Jodcyan und Ammon (Bineau. l. c.; Cloëz, Cannizzaro. l. c.; Hencke. A. C. CVI. 286; Bannow. B. B. IV. 161; Ossikowsky. B. B. V. 668). Die Einwirkung geht hier nicht derjenigen von Chlormethyl auf Ammon gemäss vor sich, sondern durchläuft zwei Stadien:

(1) $ClCN + NH_3 = ClC\overset{NH}{\underset{NH_2}{}}$ (Chlorformodiamin).

(2) $HNC\overset{Cl}{\underset{NH_2}{}} = ClH + HNCNH$.

2. Aus Schwefelharnstoff durch Schwefelwasserstoffentziehung. Die Umstände können hier derartig gewählt werden, dass weitere Umwandlung des Cardiimids nicht vor sich geht. Quecksilberoxyd (Baumann. B. B. VI. 1371; Volhardt. B. B. VII. 100), auch Silberoxyd (Reynolds. Chem. Soc. J. XXII. 1; Hofmann. B. B. II. 600) eignet sich hierzu, zumal in Form von Silberharnstoff und Wasser (Ponomareff. B. B. VII. 821); Chlor, Brom (Claus. B. B. VII. 233), unterchlorige Säure, Bleiperoxyd und galvanische Oxydation (Mulder, Smit. B. B. VII. 1634) können diese Zersetzung herbeiführen:



b. Umwandlung.

1. Durch Reduction, wobei sich in erster Linie das Formodiamin erwarten liess:

$$HNCNH + H_2 = HNC\overset{NH_2}{\underset{H}{}}$$

Digitized by Google

scheint sofort die Zersetzung weiter zu schreiten:

$$HC\begin{matrix}NH_2\\NH\end{matrix} = NH_3 + HCN;$$

wenigstens erhielten Mulder und Smit bei galvanischer Reduction Cyanwasserstoff (B. B. VII. 1636); Drechsel (Diss. Leipzig) mit Natriumamalgam Ammon, und bei weiterer Aufnahme von Wasserstoff, bedingt durch die Anwesenheit der Blausäure Methylamin.

2. Die Oxydation wurde von Mulder und Smit (l. c.) durch unterchlorige Säure bewirkt, und führte dabei zu gasigen Producten, wahrscheinlich Kohlensäure, Wasser und Stickstoff; Drechsel (l. c.) erhielt mit Silbernitrit ebenfalls genannte Verbindungen, obendrein aber noch Blausäure.

3. Die Aufnahme von Wasser unter Bildung von Harnstoff wird von den meisten Säuren in wässriger Lösung bewirkt (Cloëz, Cannizzaro. l. c.; Baumann. B. B. VI. 1373).

4. Diejenige von Schwefelwasserstoff unter Schwefelharnstoffbildung findet beim directen Zusammenbringen in ätherischer Lösung statt (Baumann. l. c.; Mulder, Smit. l. c.; Baumann. B. B. VIII. 26).

Verbindungen des Cardiimids.

Drechsel (Diss.), Mulder und Smit (B. B. VII. 1634) erhielten beim Zusammenbringen mit Salzsäure in ätherischer Lösung eine sich durch Wasser zersetzende Verbindung: $CN_2H_2 + 2HCl$, auch mit Brom- und Jodwasserstoff wurden vom erstgenannten Forscher ähnliche Derivate erhalten. Es kann hierbei an Aufhebung der Doppelbindung oder an Wirkung der supplementären Stickstoffvalenzen gedacht werden. Auch Salpetersäure gab Drechsel ein Additionsproduct, während die Salzsäureverbindung mit Quecksilberoxyd einen Körper:

$$CN_2H_2.HgCl_2 + 3H_2O$$

lieferte.

Digitized by Google

Substitutionsproducte des Cardiimids.

HNCNK und HNCNNa erhielt Drechsel (l. c.) bei Einwirkung von Kalium und Natrium oder deren Alkoholaten auf Cardiimid. An der Luft werden dieselben unter Aufnahme von Wasser und Kohlensäure zersetzt, beim Erhitzen bilden sich Cyanmetalle.

In letzter Zeit wurden Metallderivate des Cardiimids von Drechsel in anderer Weise erhalten (J. P. XVI. 201), namentlich durch Zusammenbringen von Natriumamid und Kaliumcyanat:

$$KNC\boxed{O} + \boxed{H_2}NNa = KNCNNa.$$

Ebenfalls wurden dieselben beim Erhitzen von Calciumcarbaminat aufgefunden:

$$Ca\left(O\,C\begin{matrix}NH_2\\ \diagdown O\end{matrix}\right)_2 = CaN_2C + CO_2 + 2H_2O.$$

Berücksichtigt man die Möglichkeit einer vorhergehenden Abspaltung von Metallamid und Kohlensäure:

$$Ca\left(O\,C\begin{matrix}NH_2\\ \diagdown O\end{matrix}\right)_2 = Ca(NH_2)_2 + 2CO_2,$$

so erhält diese Bildungsweise völlige Aehnlichkeit mit derjenigen, welche Beilstein und Geuther (A. C. CVIII. 88) beim Zusammenbringen von Kohlendioxyd und Natriumamid beobachteten, und welche sich am einfachsten in folgender Weise denken lässt:

(1) $NaNH_2 + OCO = NaNCO + H_2O.$
(2) $NaNH_2 + OCNNa = NaNCNNa + H_2O.$

N_2CBa wurde bei der Einwirkung von Baryt erhalten.

N_2CCu, schon von Beilstein und Geuther (A. C. CVIII. 88) erwähnt, aus Kupferoxyd und Cardiimid entstanden, wurde von Mulder (B. B. VI. 658) und Engel (S. C. XXIV. 272) eingehender untersucht. Mit Kupferoxydul erhielt Drechsel ebenfalls ein

Digitized by Google

Substitutionsproduct (J. P. (2) VIII. 327). Auch das entsprechende N_2CPb wurde von ihm erwähnt.

N_2CHg (Mulder, Engel. l. c.).

N_2CAg_2 (Beilstein, Geuther. l. c.).

Schliesslich will noch Drechsel (l. c.) ein Cyan-, vielleicht auch ein Dicyancardiimid bei Einwirkung von Bromcyan auf Ammon erhalten haben; es sei jedoch angeführt, dass Hübner und Wehrhane (A. C. CXXXII. 277) die Darstellung des letzteren Körpers sogar aus Silbercardiimid und Jodcyan vergeblich versuchten.

Constitution des Cardiimids.

Wo die einfache Einwirkung von Chlorcyan auf Ammon das Entstehen eines Körpers $H_2N.CN$ wahrscheinlich macht, wenn die Aehnlichkeit dieser Reaction mit derjenigen des Chlormethyls auf Ammon vorausgesetzt wird, nöthigt das chemische Verhalten, wovon hier nur die Ersetzbarkeit der beiden Wasserstoffatome durch Metalle angeführt wurde, zur Annahme der Formel HNCNH (Beilstein, Geuther. l. c.; Mulder. l. c.). Bestimmte Entscheidung über die Richtigkeit derselben würde erst das Studium des aus Silbercyanamid und Jodmethyl darzustellenden Dimethylcardiimids herbeiführen.

---

c. Körper vom Gesammtschema: $NC\begin{matrix}N\overset{''}{X}\\N\overset{''}{X}\end{matrix}$.

Da sich hier eine ausgedehnte Körperreihe zusammenstellt, wird der Beschreibung derselben eine Eintheilung zu Grunde gelegt, welche die einfachere Wasserstoffverbindung den allmälig complicirteren Substitutionsproducten voranstellt, schematisch also folgendermaassen:

A. $HNC\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}$.

Digitized by Google

B. Die Monosubstitutionsproducte: $\overset{'}{R}NC\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}$ und $HNC\begin{matrix}NH\overset{'}{R}\\NH_2\end{matrix}$.

C. Die Disubstitutionsproducte: $HNC\begin{matrix}N\overset{''}{R}\\NH_2\end{matrix}$, $HNC\begin{matrix}NH\overset{'}{R}\\NH\overset{'}{R}\end{matrix}$ und $\overset{'}{R}NC\begin{matrix}NH\overset{'}{R}\\NH_2\end{matrix}$.

D. Die Trisubstitutionsproducte: $\overset{'}{R}NC\begin{matrix}N\overset{''}{R}\\NH_2\end{matrix}$, $\overset{'}{R}NC\begin{matrix}NH\overset{'}{R}\\NH\overset{'}{R}\end{matrix}$ und $HNC\begin{matrix}NH\overset{'}{R}\\N\overset{''}{R}\end{matrix}$.

E. Die Tetrasubstitutionsproducte: $\overset{'}{R}NC\begin{matrix}N\overset{'}{R}\\NH\overset{'}{R}\end{matrix}$ und $HNC\begin{matrix}N\overset{''}{R}\\N\overset{''}{R}\end{matrix}$.

F. Die Pentasubstitutionsproducte: $\overset{''}{R}NC\begin{matrix}N\overset{''}{R}\\N\overset{''}{R}\end{matrix}$.

A. **Guanidin.** $HNC\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}$. Strecker. A. C. CXVIII. 151.

Fester in Wasser leicht löslicher Körper.

a. Bildung.

1. Aus Chlorpikrin und Ammon (Hofmann. A. C. CXXXIX. 107):

$$Cl_3CNO_2 + 3NH_3 = HNC(NH_2)_2 + 3ClH + HNO_2.$$

Wichtig ist es hierbei zu bemerken, dass der Chlorkohlenstoff (CCl_4) zu dieser Umwandlung unfähig ist, dass also die Nitrogruppe den doppelten Umtausch erleichtert hat, etwa in der Weise, wie Sauerstoff selbst, was u. A. beim Vergleich von Kohlenoxychlorid und Methylenchlorid klar hervortritt.

2. Aus Kohlenoxychlorid vermittelst Ammon (Bouchardat. C. r. LXIX. 961):

$$Cl_2CO + 3NH_3 = HNC(NH_2)_2 + 2ClH + H_2O.$$

Digitized by Google

Wahrscheinlich spielt der bei dieser Reaction ebenfalls auftretende Harnstoff eine Rolle, indem er sich bei Anwesenheit von Phosgen mit Ammon in folgender Weise umwandeln kann:

$$(H_2N)_2CO + NH_3 = (H_2N)_2CNH + H_2O.$$

Darauf liesse sich dann ebenfalls die Guanidinbildung aus Biuret und Salzsäure zurückführen (Finckh. A. C. CXXIV. 331), wobei letztere Säure, nach Spaltung des Biurets in Harnstoff und Ammon, die Rolle des Kohlenoxychlorids in der zuerst angeführten Reaction spielt.

3. Aus Cardiimid vermittelst Ammon:

$$HNCNH + NH_3 = HNC\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}.$$

Auf diese Weise bildet sich das Guanidin beim Erhitzen des Reactionsproducts von Ammon und Chlorcyan, also einer Mischung von Cardiimid und Salmiak (Erlenmeyer. A. C. CXLVI. 258), leichter, wenn man statt des Chlorcyans die entsprechende Jodverbindung nimmt (Bannow. B. B. IV. 161; Ossikowsky. B. B. V. 668); schliesslich durch directes Zusammenbringen von Cardiimid und Rhodanammonium (Volhardt. J. P. IX. 15).

Diese Guanidinbildung erklärt die Umwandlung des Rhodanammoniums beim Erhitzen, welche bei etwa 220° zu der besprochenen Verbindung führt. Bekanntlich tritt dabei in erster Linie Schwefelharnstoff auf, welcher unter Verlust von Schwefelwasserstoff Cardiimidbildung herbeiführen kann; bei Anwesenheit von noch unzersetztem Rhodanammon sind dann die Bedingungen für die Umwandlung in Guanidin gegeben während der Schwefelwasserstoff durch weiteres Einwirken auf Rhodanat zu Schwefelkohlenstoff und Trisulfocarbonat führt (Volhardt. l. c.; Delitsch. J. P. (2) VIII. 240; IX. 1).

b. Umwandlung.

Wasser wandelt das Guanidin bei Anwesenheit von Baryt in Harnstoff um (Baumann. VI. 1376):

Digitized by Google

$$\begin{matrix} H_2N \\ H_2N \end{matrix}\!\!>\!CNH + H_2O = \begin{matrix} H_2N \\ H_2N \end{matrix}\!\!>\!CO + NH_3.$$

Es lässt sich die leichte Abspaltung der doppelt gebundenen Imidgruppe auf eine zuerst vor sich gehende Wasseraddition zurückführen, wonach die dadurch an ein und demselben Kohlenstoffatom auftretende Amin- und Hydroxylgruppe eine der freien Carbaminsäure ähnliche Zersetzung herbeiführen:

$$\begin{matrix} H_2N \\ H_2N \end{matrix}\!\!>\!CNH + H_2O = \begin{matrix} H_2N \\ H_2N \end{matrix}\!\!>\!C\begin{matrix} NH_2 \\ OH \end{matrix} = \begin{matrix} H_2N \\ H_2N \end{matrix}\!\!>\!CO + NH_3.$$

Energische Einwirkung in gleicher Richtung führt zu den Zersetzungsproducten des Harnstoffs, zu Kohlensäure und Ammon (Ossikowsky. B. B. V. 668).

c. Verbindungen.

Das Guanidin verhält sich als eine Base, und verbindet sich wie der Harnstoff mit einem Molekül einbasischer Säuren (in nachstehenden Formeln ist $G = CH_5N_3$ gesetzt):

$G.HCl$ (Strecker. l. c.).

$G.NO_3H$ (Strecker. l. c.; Hofmann. l. c.; Delitsch. l. c.).

$(G)_2SO_4H_2$ krystallisirt regulär (Bodewig. P. A. CLVII. 122).

$G.CO_3H_2$ krystallisirt quadratisch (Bodewig. l. c.).

$G.CO_2H_2$ (Nencki. B. B. VII. 1584).

$G.HSCN$ (Delitsch. l. c.).

Das Chlorhydrat verbindet sich mit Platinchlorid $(G.HCl)_2.PtCl_4$ und Goldchlorid $(G.HCl.AuCl_3)$; das Guanidin selbst geht eine Verbindung mit Silbernitrat ein $(G.NO_3Ag)$ (Strecker, Hofmann. l. c.).

B. An das Guanidin selbst schliesst sich die erste Abtheilung seiner Substitutionsproducte: $CN_3H_4\acute{X}$, die zwei Reihen angehören: $\acute{X}NC\begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix}$ und $HNC\begin{matrix} NH\acute{X} \\ NH_2 \end{matrix}$.

Digitized by Google

1. Methylguanidin. $CN_3H_4(CH_3)$. Dessaignes. C. r. XXXVIII. 839; XLI. 1258.

Fester Körper.

a. Bildung.

Die oben angeführte Bildungsweise des Guanidins aus Cardiimid und Ammon zeigt zwei Wege zur Darstellung der einfachen Substitutionsproducte an; beide wurden zur Erhaltung des Methylguanidins eingeschlagen.

Die Einwirkung von Methylcyanamid auf Ammon beim Erhitzen des erstgenannten Körpers mit Salmiak führt zu einem Körper, der bei Annahme von dreifach gebundenem Stickstoff in erstgenannter Verbindung nur einer der beiden für die Constitution des Methylguanidins möglichen Formeln zukommen kann (Erlenmeyer. B. B. III. 896):

$$H_3C.NH.CN + NH_3 = H_3CNHC\overset{NH}{\underset{NH_2}{}}.$$

Andererseits erhielt Thawildarow (B. B. V. 477) beim Erhitzen von Cardiimid und Methylaminchlorhydrat eine gleich zusammengesetzte Verbindung, wobei obige Bestimmtheit bezüglich der Constitution nicht obwaltet:

$$(1)\ HNCNH + NH_2CH_3 = H_2N\overset{N.CH_3}{\overset{\|}{C}}NH_2.$$

$$(2)\ HNCNH + NH_2CH_3 = HNC\overset{NH_2}{\underset{NHCH_3}{}}.$$

b. Umwandlung.

In dieser Hinsicht fand Dessaignes (l. c.), dass der von ihm studirte Körper bei Einwirkung von Baryt in Kohlensäure und Methylamin zerfällt.

c. Derivate.

Dem Guanidin ähnlich verhält sich die methylirte Verbindung als eine Base, die ebenfalls mit einem Molekül Salzsäure sich zu vereinigen im Stande ist. Für das Chlorplatinat dieses

Digitized by Google

Salzes $(G.HCl)_2PtCl_4$ fand Sénarmont (Rammelsberg. Kryst. 1857) rhombische Krystallform (a : b = 1 : 0,7972). Die von Erlenmeyer erhaltenen Krystalle waren jedoch monoklin (Kobell. l. c.); in wie weit darin die mögliche Existenz zweier Methylguanidine eine Rolle spielt, lässt sich nicht bestimmen.

2. Dicyandiamidin. $NH_2.C(NH).C(O).NH_2$. Haag. A. C. CXXII. 22.

Fester Körper.

a. Bildung.

Diesbezüglich lässt sich hier nur die von Baumann durch Erhitzen von Guanidin und Harnstoff bewirkte Synthese anführen (B. B. VII. 446, 1766):

$$NH_2.C(NH).NH_2 + NH_2.C(O).NH_2 = NH_2.C(NH).NH.C(O).NH_2 + NH_3.$$

b. Umwandlung.

1. Wasser führt sehr leicht Zersetzung herbei; sogar bei gewöhnlicher Temperatur erleidet das kohlensaure Salz dieselbe unter Guanidinbildung (Baumann. l. c.):

$$NH_2.C(NH).C(O).NH + HOH = NH_2.C(NH).NH_2 + CO_2 + NH_3.$$

Bei Anwesenheit von Baryt schreitet diese Zersetzung weiter, indem das Guanidin sich in Harnstoff verwandelt (Baumann. l. c.).

2. Oxydation (vermittelst Salzsäure und Kaliumchlorat) greift die Verbindung in derselben Weise an, indem Guanidin jetzt neben Stickstoff und Kohlendioxyd entsteht (Baumann. l. c.).

c. Derivate.

Das Dicyandiamidin verhält sich als Base und nimmt von einbasischen Säuren ein Molekül auf $((D) = C_2N_4H_6O)$:

Digitized by Google

$(D)NO_3H$; $(D)HCl + {}^1/_2H_2O$, das sich mit Platinchlorid verbindet; $(D)_2SO_4H_2 + 2H_2O$ (Haag. l. c.).

$(D)_2.CO_3H_2$ (Baumann. l. c.) wird leicht in der oben angeführten Weise unter Abspaltung von Guanidin zersetzt.

$(D)CO_3H_2$ (Baumann. l. c.) verwandelt sich in Berührung mit Wasser (wodurch nur ${}^1/_{150}$ aufgenommen wird) in Kohlendioxyd und neutrales Carbonat, und erleidet dadurch allmälige Zersetzung unter Bildung von Guanidin.

Schliesslich verbindet sich das Dicyandiamidin mit Silbernitrat, Kupfersulfat und Quecksilberchlorid (Haag, Baumann. l. c.).

C. Die zweite Reihe der Guanidinderivate umfasst die Körper von der Gesammtformel: $CN_3H_3(\overset{''}{X})$, welche in drei Gruppen zerfallen: $HNC\begin{matrix}N\overset{''}{X}\\NH_2\end{matrix}$, $\overset{'}{X}NC\begin{matrix}NH\overset{'}{X}\\NH_2\end{matrix}$ und $HNC\begin{matrix}NH\overset{'}{X}\\NH\overset{'}{X}\end{matrix}$.

Während von ersterer Gruppe die Repräsentanten fehlen, umfasst die zweite die Metallderivate des Dicyandiamidins, wovon nur die Kupferverbindung näher studirt wurde (Haag, Baumann. l. c.); bei Anwesenheit von Kupfersalzen bewirkt Natron in Dicyandiamidinlösung die Fällung eines Körpers $Cu(C_2H_5N_4O)_2$, also durch Ersatz eines der Wasserstoffatome im Dicyandiamidin entstanden. Dass hier die zweifach gebundene Imidgruppe das Auftreten derartiger Metallderivate bedingt, folgt aus dem Vergleich mit Cardiimid, Cyansäure u. s. w.

Zur dritten Gruppe gehören nachfolgende Körper:

1. Amidodicyansäure. $HNC\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}CO$. Hallwachs. A. C. CLIII. 293.

Fester Körper.

a. Bildung.

Beim Zusammenbringen von Cardiimid und Kaliumcyanat wurde diese Verbindung von Hallwachs erhalten:

$$HNCNH + HNCO = HNC\begin{matrix}NH\\HN\end{matrix}CO.$$

Digitized by Google

b. Umwandlung.

Wasser wandelt bei Anwesenheit von Schwefelsäure die Amidodicyansäure in Biuret um (Baumann. B. B. VIII. 708); diese Zersetzung lässt sich ebenfalls auf Wasseraddition durch die doppelt gebundene Imidgruppe zurückführen, welche von einer Spaltung begleitet wird, wieder ganz derjenigen bei Zersetzung der Carbaminsäure ähnlich:

$$OC\overset{NH}{\underset{NH}{}}CNH + H_2O = OC\overset{NH}{\underset{NH}{}}C\overset{OH}{\underset{NH_2}{}} = OC\overset{NH_2}{\underset{NH}{}}CO_{NH_2}.$$

2. Dicyandiamid. $HNC\overset{NH}{\underset{NH}{}}CNH$.

Fester Körper, der, von Strecker erhalten (A. C. CXXII. 22), von Haag (A. C. CXXIII. 241) näher studirt, jedoch schon, wie nachher erkannt wurde, unter den Händen von Beilstein und Geuther war (A. C. CVIII. 88). Sm. 105°.

a. Bildung.

Das Cardiimid kann durch Polymerisation zur Bildung des Dicyandiamids führen:

$$HNCNH + HNCNH = HNC\overset{NH}{\underset{HN}{}}CNH.$$

Schon an und für sich in wässriger Lösung dieser Umwandlung unterliegend, wird dieselbe durch Ammon und Alkalien im Allgemeinen erleichtert (Strecker, Haag, Baumann. B. B. VI. 1375); Schwefelsäure und die Wasserstoffsäuren, Kaliumnitrit und mässige Wärme (100°) haben denselben Erfolg (Drechsel. Diss.). Diese leichte Umwandlung erklärt das Auftreten des Dicyandiamids, wo das Cardiimid zu erwarten war, wie unter Umständen bei der Entschweflung des Sulfoharnstoffs (Hofmann. l. c.), und bei der Einwirkung von Natriumamid auf Kohlendioxyd (Beilstein, Geuther. l. c.).

Digitized by Google

b. Umwandlung.

1. Dieselbe Temperatur, welche die Bildung des Dicyandiamids herbeiführt, spaltet umgekehrt diesen Körper zu Cardiimid (Drechsel. l. c.).

2. In zweiter Linie bietet die Einwirkung von Wasser ein gewisses Interesse; die doppelte Bindung der Imidgruppe ist dabei der Angriffspunkt, und die Spaltung des muthmaasslich vorübergehend auftretenden Additionsproducts: $HNC\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}C\begin{matrix}OH\\NH_2\end{matrix}$ geht in zwei Richtungen vor sich: in saurer Lösung schreitet sie wie bei der Amidodicyansäure weiter, und führt zu Dicyandiamidin: $HNC\begin{matrix}NH_2\\NH\end{matrix}C\begin{matrix}O\\NH_2\end{matrix}$ (Haag. l. c.); bei Anwesenheit von Alkalien legt jedoch der vom Hydroxyl losgelöste Wasserstoff sich dem andern Stickstoffatom an unter Bildung der Amidodicyansäure: $HNC\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}CO$ (Hallwachs. l. c.). Die Bildung des Dicyandiamidins aus Cardiimid in saurer Lösung wird wohl in einer vorhergehenden Polymerisation seinen Grund haben (Baumann. B. B. VI. 1375).

D. Die dritte Reihe der Guanidinderivate umfasst die Körper von der Gesammtformel: $CN_3H_2(\overset{'''}{X})$, welche in drei Gruppen zerfallen: $\overset{'}{X}NC\begin{matrix}NH\overset{'}{X}\\NH\overset{'}{X}\end{matrix}$, $\overset{'}{X}NC\begin{matrix}N\overset{''}{X}\\NH_2\end{matrix}$ und $HNC\begin{matrix}N\overset{''}{X}\\NH\overset{'}{X}\end{matrix}$.

1. Die erste Gruppe umfasst wieder Metallderivate einiger der angeführten Verbindungen:

Metallderivate der Amidodicyansäure (Hallwachs. l. c.).

Die Amidodicyansäure enthält ein Wasserstoffatom, wahrscheinlich wieder das der doppeltgebundenen Imidgruppe,

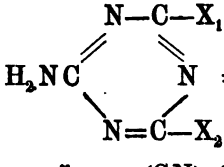
Digitized by Google

welches sich so leicht durch Metalle ersetzen lässt, dass erstgenannte Verbindung sogar die Kohlensäure aus dessen Salzen vertreibt. Von diesen Metallderivaten: $M.NC\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}CO$ wurden mehrere Repräsentanten, auch die Kalium- und Natriumverbindung erhalten, jedoch, ausser Feststellung der Formel, nicht eingehender studirt.

Metallderivate des Dicyandiamids.

Das Dicyandiamid, entsprechend den zwei darin enthaltenen doppeltgebundenen Imidgruppen, kann zwei seiner Wasserstoffatome durch Metalle umtauschen; von Haag, Drechsel, Beilstein und Geuther (l. c.) dargestellt, wurden die Silber- und Quecksilberverbindung von Engel (S. C. XXIV. 275) untersucht, wodurch die Gesammtformel: $MNC\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}CNM$ begründet wurde.

2. Die zweite Gruppe umfasst folgende Cyanurderivate der Gesammtformel:



$$= (CN)_3(NH_2)X_1X_2.$$

Melanurensäure. $(CN)_3(NH_2)(OH)_2$. Liebig, Wöhler. A. C. LIV. 371.

Fester Körper, der sich beim Erhitzen von Harnstoff, vielleicht durch Einwirkung des Ammoniaks auf die dabei entstehende Cyanursäure bildet (Liebig, Wöhler. l. c.):

$$(CN)_3(OH)_3 + NH_3 = (CN)_3(NH_2)(OH)_2 + H_2O.$$

Das Auftreten der genannten Verbindung bei Einwirkung von Kohlenoxychlorid auf Ammon hat vielleicht denselben Grund, da hierbei ebenfalls Cyanursäure entsteht (Bouchardat. C. r. LXIX. 961).

Umgekehrt verwandelt sich die Melanurensäure bei Einwirkung von Wasser, wenn Alkalien oder Säuren zugegen sind,

Digitized by Google

in Cyanursäure und Ammoniak (Liebig, Wöhler. l. c.), während einfaches Erhitzen n. A. Cardiimidbildung herbeiführt (Drechsel. J. P. XIII. 330).

Sowohl mit Säuren als Basen der Salzbildung fähig (Volhardt. J. P. IX. 29), wurde nur das Nitrat ($C_3N_4H_4O_2.NO_3H$) und das Hydrochlorat ($C_3N_4H_4O_2.HCl$) untersucht (Gabriel. B. B. VIII. 1165). Der Methylester (Sm. 212°) wurde von Hofmann aus Methylcyanurat und Ammoniak erhalten:

$$(CN)_3(OCH_3) + NH_3 = (CN)_3(NH_2)(OCH_3)_2,$$

sie verbindet sich mit Silbernitrat ($C_5N_4H_8O_2.AgNO_3$) (B. B. III. 273).

Schwefelmelanurensäure. $(CN)_3(NH_2)(SH)_2$. Jamiesson. A. C. LIX. 339.

Von Jamiesson aus Pseudoschwefelcyan und Kaliumsulfhydrat erhalten, spielt dabei vorübergehende Ammoniakbildung wahrscheinlich eine Rolle, da einerseits in der genannten Reaction stickstofffreie Zersetzungsproducte (K_2CO_3) auftreten, andererseits die in Rede stehende Verbindung direct aus Pseudoschwefelcyan und Ammoniak gebildet wurde (Ponomareff. C. r. LXXX. 1384):

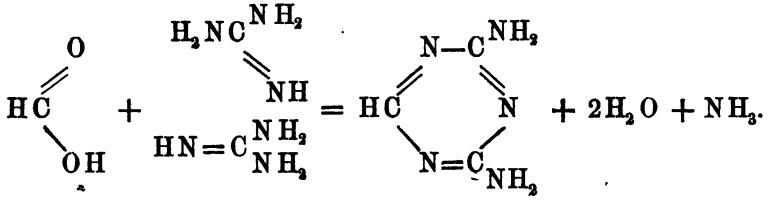
$$(CN)_3(\overset{''}{S}_2)(SH) + NH_3 = S + (CN)_3(NH_2)(SH)_2.$$

Durch Wasser wird die Verbindung bei Anwesenheit von Säuren unter Schwefelwasserstoffabspaltung in Cyanursäure verwandelt (Jamiesson. l. c.).

Die untersuchten Metallderivate entsprechen der Formel: $C_3N_4S_2H_3M$ (Jamiesson. l. c.).

Formoguanamin. $(CN)_3(NH_2)_2H$. Nencki. B. B. VII. 1584.

Fester Körper, der sich bei Einwirkung von Guanidin auf Ameisensäure bildet:



Digitized by Google

Er verbindet sich mit Salzsäure ($C_3N_5H_5.ClH$) und Salpetersäure ($C_3N_5H_5.NO_3H$), und giebt ein Platindoppelsalz von der Zusammensetzung: $(C_3N_5H_5)_3(HCl)_2PtCl_4$ (Nencki. l. c.).

Chlorcyanamid. $(CN)_3(NH_2)_2Cl$. Liebig. A. C. X. 43.

Fester Körper, der bei Einwirkung von Cyanurchlorid auf Ammon entsteht (Liebig. l. c.; Bineau. A. C. (2) LXX. 254):

$$(CN)_3Cl_3 + 2NH_3 = (CN)_3(NH_2)_2Cl + 2HCl.$$

Ammelin. $(CN)_3(NH_2)_2OH$. Liebig. A. C. X. 24.

Fester Körper, der aus Chlorcyanamid und Kalihydrat erhalten wurde (Laurent, Gerhardt. A. P. (3) XIX. 92):

$$(CN)_3(NH_2)_2Cl + KOH = (CN)_3(NH_2)_2OH + KCl.$$

Bei Einwirkung von Wasser findet, wenn Säuren zugegen sind, Abspaltung von Ammoniak unter Cyanursäurebildung statt (Knapp. A. C. XXI. 224), während Schmelzen mit Kali zu Cyanat führt (Liebig. l. c.).

Das Ammelin verbindet sich mit Salpetersäure, wird jedoch von Wasser wieder davon losgelöst (Liebig. l. c.); anderseits ist die Säurenatur durch Existenz eines Silberderivats: $C_3N_5OH_4Ag$ ausgeprägt (Laurent, Gerhardt. l. c.); schliesslich besteht eine Verbindung mit Silbernitrat: $C_3N_5OH_5.NO_3Ag$ (Liebig. l. c.).

Thiamelin. $(CN)_3(NH_2)_2SH$. Ponomareff. C. r. LXXX. 1384.

Bildet sich aus Pseudoschwefelcyan, wahrscheinlich also aus Schwefelmelanurensäure und Ammoniak:

$$(CN)_3(NH_2)(SH)_2 + NH_3 = (CN)_3(NH_2)_2SH + SH_2.$$

Durch Wasser wird bei Anwesenheit von Salpetersäure und Kali Schwefelwasserstoff unter Bildung von Ammelin abgespalten, während Salzsäure weiteres Zerfallen in Cyanursäure und Ammoniak herbeiführt; mit Kali geschmolzen entsteht Cyanat und Rhodanat (Ponomareff. l. c.).

Melamin. $(CN)_3(NH_2)_3$. Liebig. A. C. X. 18.

Digitized by Google

a. Bildung.

Während Cardiimid, für sich erhitzt, nur Bildung von Dicyandiamid veranlasst (Drechsel. J. P. XIII. 330), geht die Abspaltung des erstgenannten Körpers in hoher Temperatur unter Umwandlung in Melamin vor sich, wahrscheinlich von vorhergehendem Auftreten des wahren Cyanamids ($NC.NH_2$) bedingt. So erklärt sich die Bildung des Melamins beim Erhitzen von Dicyandiamid (Drechsel. l. c.) und von Rhodanammonium (Liebig. l. c.; Nencki. B. B. VII. 775; Claus. B. B. IX. 1915), wobei das vorübergehende Auftreten von Cyanamid durch die Bildung des Guanidins wahrscheinlich wird.

In zweiter Linie bildet sich das Melamin aus Thiamelin, also auch aus Pseudoschwefelcyan und Ammoniak (Ponomareff. C. r. LXXIX. 1335; LXXX. 1384).

b. Umwandlung.

Durch Einwirkung von Wasser werden bei Anwesenheit von Säuren allmälig die Amidgruppen losgelöst und durch Hydroxyl ersetzt; Jäger erhielt beim Gebrauch von Schwefelsäure Melanurensäure (B. B. IX. 1554); Knapp bei weiter geführter Zersetzung Cyanursäure (A. C. XXI. 255); auch entstand letzteres Product beim Schmelzen des Melamins mit Kali (Liebig. A. C. X. 18).

c. Derivate.

Die Verbindung verhält sich als schwache Base und nimmt von einbasischen Säuren ein Molekül auf: $C_3N_6H_6.NO_3H$ (Liebig. l. c.); $C_3N_6H_6.NCSH$ (Claus. l. c.); $(C_3N_6H_6)_2SO_4H_2 + 2H_2O$ (Drechsel. J. P. XIII. 330). Auch mit Silbernitrat wurden Verbindungen erhalten: $C_3N_6H_6.AgNO_3$ (Liebig. l. c.); $C_3N_6H_6.2AgNO_3$ (Zimmermann. B. B. VII. 288).

Zum Abschluss dieser Körpergruppe sei erwähnt, dass Ammelid wahrscheinlich als unreines Ammelin oder Melanurensäure, öfters eine Mischung beider, aufzufassen ist; folgende

Digitized by Google

Bildungsweisen dieser Körper lassen sich also nachträglich noch anführen:

1. Wenn das Melamin von Wasser unter Bedingungen zersetzt wird, wo ein Austausch von Amid- in Hydroxylgruppe erfolgt, wie beim Erhitzen mit Säuren (Liebig. A. C. X. 30). Hierauf lässt sich die Ammelidbildung aus Cardiimid vermittelst Schwefelsäure zurückführen (Baumann. B. B. VI. 1373), wobei zuerst Melamin aufzutreten scheint; schliesslich auch diejenige aus Isuretin (Lossen, Schifferdecker. Z. f. Ch. 1871. 595), wobei zunächst Cyanamid auftreten kann:

$$CN_2H_4O = CN_2H_2 + H_2O.$$

2. Wenn die Cyanursäure von Ammoniak unter Bedingungen zersetzt wird, wobei Austausch von Hydroxyl- in Amidgruppe erfolgt, bildet sich ebenfalls das s. g. Ammelid, so beim Erhitzen von Harnstoff, wobei bekanntlich Cyanursäurebildung erfolgt (Weltzien. A. C. CVII. 219; Schmidt. J. P. V. 35); gleichfalls bei Einwirkung von Kohlenoxychlorid auf Ammoniak (Bouchardat. C. r. LXIX. 961).

E. Die vierte Reihe der Guanidinderivate umfasst die Körper von der Gesammtformel: $CN_3H(\overset{''''}{X})$, welche in zwei Gruppen zerfallen: $XNC\begin{matrix}NHX\\ N\overset{''}{X}\end{matrix}$ und $HNC\begin{matrix}N\overset{''}{X}\\ N\overset{''}{X}\end{matrix}$; nur von der ersteren sind Repräsentanten anzuführen:

Silbermelamin. $AgHNC\begin{matrix}N-C^{NHAg}\\ \diagup\!\!\!\!\diagup \quad \diagdown\!\!\!\!\diagdown \quad N\\ \diagdown \quad \diagup\\ N=C_{NH_2}\end{matrix}$. Zimmermann. B. B. VII. 288.

Aus obenangeführter Verbindung von Melamin und Silbernitrat vermittelst Ammon erhalten.

Digitized by Google

Trimethylmelamin. $C_3N_6H_3(CH_3)_3$. Hofmann. B. B. III. 264.

Dieser Körper bildet sich bei directer Polymerisation des Methylcyanamids, wodurch für letzteres die Formel $NC.NH(CH_3)$ wahrscheinlich wird; so entsteht es bei Entschweflung des Dimethylsulfoharnstoffs durch Blei- oder Quecksilberoxyd (Hofmann. l. c.), ebenfalls bei Einwirkung von Chlorcyan auf Methylamin (Cahours, Cloëz. A. C. XL. 91). Die Salzsäureverbindung dieser Base giebt ein Platindoppelsalz von der Zusammensetzung: $C_3N_6H_3(CH_3)_3.2HCl.PtCl_4$ (Hofmann. l. c.).

Formylmelamin. $C_3N_6H_5(COH)$. Mulder. B. B. VII. 1632. Wurde nur beiläufig erwähnt.

Dithioprussiamsäure. $(H_2N)_2(CN)_3NH.(CN)_3(SH)_2$. Claus. A. C. CLXXIX. 148.

Vielleicht schon von Völckel erhalten (P. A. LXI. 367; LXII. 90), wurde die Bildung dieses Körpers aus Rhodanammonium erst von Claus eingehend studirt (l. c.). Salzsäure spaltet zunächst Melamin ab, vielleicht unter Bildung von Dithiocyanursäure, nachträglich tritt Cyanursäure auf. Mit Salzen von Schwermetallen giebt es Metallderivate.

Monothioprussiamsäure. $(H_2N)_2(CN)_3NH(CN)_3\begin{matrix}SH\\NH_2\end{matrix}$. Claus. l. c.

Ist in Bildung, Umwandlung und Derivaten dem obigen Körper ähnlich.

Melam. $(H_2N)_2(CN)_3NH(CN)_3(NH_2)_2$. Liebig. A. C. X. 10.

a. Bildung.

Das Auftreten beim Erhitzen von Rhodanammonium (Liebig. l. c.) ist, nachdem auch Drechsel die directe Bildung aus Cardiimid in hoher Temperatur beobachtete (J. P. XIII. 330), auf Condensation zweier Moleküle Melamin zurückzuführen:

$$2(CN)_3(NH_2)_3 = NH_3 + (H_2N)_2(CN)_3NH(CN)_3(NH_2)_2.$$

Digitized by Google

Die Bildung der Thioprussiamsäuren beim Erhitzen von Rhodanammonium beruht auf einen von gleichzeitig auftretendem Schwefelwasserstoff bedingten Ersatz der Amid- durch Sulfhydrilgruppen. Das Umgekehrte findet statt, wenn genannte Säuren an und für sich erhitzt werden, wobei wohl auftretendes Ammoniak die Rückbildung von Melam herbeiführt (Claus l. c.).

b. Zersetzung.

Ammoniak wandelt das Melam in Melamin um (Volhardt. J. P. IX. 28):

$$(H_2N)_2(CN)_3NH(CN)_3(NH_2)_2 + NH_3 = 2(CN)_3(NH_2)_3.$$

Einwirkung von Wasser scheint bei Anwesenheit von Säuren zunächst Spaltung in Melamin und Ammelin herbeizuführen:

$$(H_2N)_2(CN)_3NH(CN)_3(NH_2)_2 + H_2O = (H_2N)_3(CN)_3 + (CN)_3(OH)(NH_2)_2,$$

wobei weitere Zersetzung das Auftreten von Melanuren- und Cyanursäure bedingt (Knapp. A. C. XXI. 244; Gerhardt. A. P. (3) XIX. 92; Gabriel. B. B. VIII. 1166; Volhardt. J. P. IX. 29; Jäger. B. B. IX. 1554).

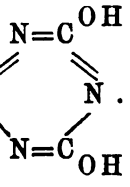
Dithiotriprussiamsäure.

$$(H_2N)_2(CN)_3NH(CN)_3\overset{NH_2}{\underset{NH}{}}(CN)_3\overset{SH}{\underset{S.NH_4}{}} \text{ (?) Claus. l. c.}$$

Ebenfalls beim Erhitzen von Rhodanammonium erhalten, zerfällt sie bei Einwirkung von verdünnten Säuren unter Melamin- schliesslich unter Cyanursäurebildung; in hoher Temperatur spaltet sich Melam ab (Claus. l. c.).

F. Die letzte Gruppe der Guanidinderivate enthält die Körper von der Gesammtformel: $CN_3(\overset{''''}{X})$, also: $\overset{'}{X}NC\overset{N\overset{''}{X}}{N\overset{''}{X}}$.

Digitized by Google

Cyamelursäure. $(HO)(CN)_3NC$  . Henneberg.

A. C. LXXIII. 228.

Der mit 17,47 % Wasser ($= {}^5/_2 H_2O$) krystallisirende Körper wird von verdünnter Salpetersäure unter Cyanursäurebildung zersetzt. Er verhält sich als dreibasische Säure, giebt mit Kali drei Salze: $C_6N_7O_3K_3 + H_2O$, $C_6N_7O_3K_2H + 2H_2O$ und $C_6N_7O_3KH_2 + 4H_2O$; auch das Barium- und Silbersalz $((C_6N_7O_3)_2Ba_3 + H_2O$ und $C_6N_7O_3Ag_3 + H_2O)$ krystallisiren wasserhaltig, ersteres lässt sich aber bei 100° trocken erhalten (Henneberg. l. c.).

Hydromellon. $(HN)(CN)_3N(CN)_3NH_2$. Liebig. A. C. X. 4.

Bildet sich beim Erhitzen des Melams:

$$(H_2N)_2(CN)_3NH(CN)_3(NH_2)_2 = 2NH_3 + HN(CN)_3N(CN)_3NH_2,$$

also unter denselben Umständen aus Melamin, Rhodanammonium, Harnstoff und Persulfocyan. Auch Chlorcyanamid und Ammelin geben in der Hitze Hydromellon (Liebig. l. c.).

Beim Erhitzen mit Kali wird es in Cyamelursäure umgewandelt:

$$H_2N(CN)_3N(CN)_3NH + 3H_2O = HO(CN)_3N(CN)_3(OH)_2 + 2NH_3$$

(Henneberg. l. c.); mit Salpetersäure entsteht Cyanursäure (Liebig. l. c.).

Hydromellonsäure. $HN(CN)_3N(CN)_3NH(CN)_3NH$. Liebig. A. C. XCV. 257.

Das Kaliumsalz dieser an und für sich wenig beständigen Säure entsteht beim Erhitzen des Hydromellons mit Kalium, des Rhodankaliums mit Chlorantimon, schliesslich des Melams mit Melamin (beim Erhitzen einer Mischung von Melam und Rhodankalium):

Digitized by Google

(1) $(H_2N)_2(CN)_3NH(CN)_3(NH_2)_2 = HN(CN)_3N(CN)_3NH_2 + 2NH_3$,

(2) $HN(CN)_3N(CN)_3NH_2 + H_2N(CN)_3(NH_2)_2 = HN(CN)_3N(CN)_3NH(CN)_3NH + 2NH_3$;

Als dreibasische Säure giebt sie die folgenden Kaliumsalze:

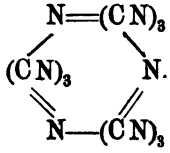
$C_9N_{13}K_3 + 5H_2O$; $C_9N_{13}HK_2 + 3H_2O$ und $C_9N_{13}H_2K$;

ersteres zersetzt sich mit Kali unter Cyamelursäure-, wahrscheinlich also unter Hydromellonbildung:

$$HN(CN)_3N(CN)_3NH(CN)_3NH + H_2O = HN(CN)_3N(CN)_3NH_2 + (CN)_3NH(OH),$$

daneben entsteht s. g. Ammelid, vielleicht also Melanurensäure und Ammelin.

Auch das Silbersalz ($C_9N_{13}Ag_3$) wurde untersucht, andere Salze nur beschrieben.

Tricyanurtriamid:  Liebig. A. C. XCV. 257.

Dies ist vielleicht das Endproduct, welches beim Erhitzen des Hydromellons unter Ammoniakaustritt entsteht. Zugleich schliesst es die Reihe der Guanidinderivate.

---

d. Letzte Gruppe, worin sich der Kohlenstoff ganz trivalenten Elementen angelegt hat:

$$C\begin{matrix} N(\overset{''}{X}) \\ N(\overset{''}{X}) \\ N(\overset{''}{X}) \\ N(\overset{''}{X}). \end{matrix}$$

Nitrokohlenstoff. $C(NO_2)_4$. Schischkoff. A. C. CXIX. 247. Sp. 126°. Sm. 13°.

Bildet sich aus Nitroform und Salpeterschwefelsäure:

$$HC(NO_2)_3 + NO_3H = C(NO_2)_4 + H_2O.$$

Digitized by Google

Schlussbetrachtungen des ersten Theils.

In der Einleitung wurde (Seite 6) die Frage erörtert, deren Lösung erzielt wird, wenn es sich um die chemische Beschaffenheit einer Verbindung handelt. Zwar liess sich da schon in allgemeinen Zügen die Antwort geben, allein die Anwendung der aufgestellten Gleichung führt in speciellen Fällen immer zu mehreren Möglichkeiten, wovon im Voraus keine zu bevorzugen ist; dazu ist eben nöthig, nicht nur den (Seite 7) erwähnten Angriffspunkt der einwirkenden Moleküle zu kennen, sondern auch zu wissen, welche Rolle derselbe in der Reaction spielen wird, sodann welchen Werth dem Einwirkungscoefficient beigelegt werden muss. Diese Einzelheiten im Voraus zu bestimmen ist unmöglich; dennoch drängt sich bei Betrachtung der jetzt angeführten Thatsachen die Ueberzeugung auf, dass es zur Feststellung derselben Anhaltspunkte giebt, welche die Möglichkeit der gänzlichen Lösung wenigstens in Aussicht stellen.

Aus dem Verhalten der Elemente anderen gegenüber lassen sich im Allgemeinen Schlüsse auf complicirtere Vorgänge ziehen (beispielsweise aus dem gegenseitigen Verhalten dreier Elemente A, B und C auf die Einwirkung des einen auf die Verbindung der beiden anderen; aus demjenigen des Chlors, Kohlenstoffs und Wasserstoffs auf die Einwirkung von Chlor auf Kohlenwasserstoff, von Kohlenstoff auf Salzsäure, von Wasserstoff auf Chlorkohlenstoff u. s. w.); dabei wird angenommen, dass die chemische Beschaffenheit der Elemente in Verbindung derjenigen, welche sie an und für sich zeigen, nahe kommt. Dasselbe macht sich auch in complicirteren Molekülen geltend, und der Satz, welcher zur Kenntniss des obenangeführten Angriffspunktes in erster Linie von Bedeutung ist, möchte folgenderweise aufgestellt werden:

1. Jedes Element behält in zusammengesetzten Verbindungen nicht nur Gewicht und Valenz, sondern auch die chemischen Eigenschaften bei, die für dasselbe als solches und in einfachen Derivaten characteristisch sind. Handelt es sich

Digitized by Google

beispielsweise um Einwirkung von Halogenverbindungen (Cl. $\acute{X}$) auf Metallderivate (Na. $\acute{Y}$), so liegt der Angriffspunkt fast immer zwischen genannten Elementen und dem Rest des Moleküls, während der Angriff folgender Gleichung gemäss stattfindet (Seite 8):

$$\begin{array}{ccccc} Cl & & Na & & Cl - Na \\ | & + & | & = & + \\ \acute{X} & & \acute{Y} & & \acute{X} - \acute{Y}. \end{array}$$

Hierbei ist es nothwendig zu bemerken, dass die einfache Reaction zwischen Chlormethyl und Natron z. B. (Seite 37) bei alleiniger Anwendung des allgemeinen Reactionsschema's in acht verschiedenen Richtungen vor sich gehen kann:

$$\begin{array}{ccccc} H_3C & & Na & & H_3C - Na \\ | & + & | & = & + \\ Cl & & OH & & Cl - OH \end{array} \quad (1)$$

$$\begin{array}{ccccc} H_3C & & OH & & H_3C - OH \\ | & + & | & = & + \\ Cl & & Na & & Cl - Na \end{array} \quad (2)$$

$$\begin{array}{ccccc} H_3C & & H & & H_3C - H \\ | & + & | & = & + \\ Cl & & ONa & & Cl - ONa \end{array} \quad (3)$$

$$\begin{array}{ccccc} H_3C & & ONa & & H_3C - ONa \\ | & + & | & = & + \\ Cl & & H & & Cl - H \end{array} \quad (4)$$

$$\begin{array}{ccccc} H_2ClC & & Na & & H_2ClC - Na \\ | & + & | & = & + \\ H & & OH & & H - OH \end{array} \quad (5)$$

$$\begin{array}{ccccc} H_2ClC & & OH & & H_2ClC - OH \\ | & + & | & = & + \\ H & & Na & & H - Na \end{array} \quad (6)$$

$$\begin{array}{ccccc} H_2ClC & & H & & H_2ClC - H \\ | & + & | & = & + \\ H & & ONa & & H - ONa \end{array} \quad (7)$$

$$\begin{array}{ccccc} H_2ClC & & ONa & & H_2ClC - ONa \\ | & + & | & = & + \\ H & & H & & H - H \end{array} \quad (8)$$

Digitized by Google

Obiger Satz gestattet hier im Voraus, Gleichung (2) als wahren Ausdruck des Vorgangs zu wählen.

Wo derartige Schlussfolgerungen des aufgestellten Satzes kaum erwähnenswerth scheinen, weil davon, zwar ohne denselben bestimmten Ausdruck zu geben, beim Feststellen eines Reactionsvorgangs im Voraus allgemein Gebrauch gemacht wird, so gestattet doch präcise Umschreibung des Grundgedankens auch grössere und bestimmtere Ausdehnung der Folgerungen, welche öfters ein unerwartetes Licht auf die Eigenschaften einer Verbindung werfen.

Im Methylalkohol ($H_3C.OH$) und Methylmercaptan ($H_3C.SH$) ist ein Wasserstoffatom durch Kalium ersetzbar; die Frage, welches der betreffenden Atome dabei verdrängt wird, lässt sich jetzt im Voraus lösen, wenn nur die Unfähigkeit des Methans (CH_4), dagegen die Fähigkeit des Wassers (H_2O) und des Schwefelwasserstoffs (H_2S) Kalium statt Wasserstoff aufzunehmen berücksichtigt wird, m. a. W. die Eigenschaft von Sauerstoff und Schwefel sich in einfachen (Wasserstoff-) Verbindungen, auch als solches, Kalium anzulegen, die Unfähigkeit des Kohlenstoffs dazu unter ähnlichen Umständen findet sich wieder in zusammengesetzten Derivaten, worin beide nebeneinander auftreten. Noch weiter lässt sich hierauf eingehen: bei Berücksichtigung des eigenthümlichen Verhaltens des Schwefels und des Sauerstoffs, welche darin einander scharf gegenüberstehen, dass ersteres Element die Leichtmetalle, letzteres die Schwermetalle bevorzugt, nimmt es jetzt nicht mehr Wunder, diese Eigenschaft, durch einfachen Schwefelwasserstoff und Wasser bekannt im zusammengesetzten Mercaptan und Alkohol wiederzufinden, welche sogar im Namen des ersteren ausgedrückt ist.

Wo zwar in allgemeinen Zügen die chemische Beschaffenheit eines Elementes sich in zusammengesetzten Molekülen wiederfindet, deutet jedoch eine ganze Reihe von Erscheinungen darauf hin, dass dieselbe kleine Aenderungen erfahren hat, welche, da nur dieses das wesentlich geänderte ist, von den

Digitized by Google

gebundenen Elementen herrühren. Dieser Satz sei in zweiter Linie aufgestellt:

2. Die chemische Beschaffenheit eines Elements wird von den gebundenen Atomen beeinflusst. Sehr bestimmt lässt sich über denjenigen Theil des Einflusses urtheilen, welchen polivalente Elemente in einer ihrer Valenzen bei Bindung der anderen an verschiedenen Atome erfahren. Dazu genügt, Verbindungen aus derartig gebundenen Elementen aufgebaut, in ihrem gegenseitigen Verhalten zu studiren, oder in demjenigen anderen gegenüber zu vergleichen. Die einfachsten Beispiele liefern selbstverständlich die bivalenten Atome, weshalb dafür die Methode der Untersuchung genau angeführt werden soll. Handelt es sich z. B. um die Frage, ob Sauerstoff bei theilweiser Bindung an Kalium (KO—), Wasserstoff (HO—) oder Chlor (ClO—) seine chemischen Eigenschaften ungeändert beibehalten hat, so lässt sich in erster Linie das gegenseitige Verhalten studiren; dazu werden Verbindungen gewählt, welche diese Gruppen (KO, HO, ClO) an verschiedene Elemente (Atomgruppen) gebunden enthalten und diese paarweise zusammengebracht; findet dabei Umtausch der univalenten Atome (resp. Gruppen) statt, so liegt darin ein bestimmter Nachweis für die verschiedenen chemischen Eigenschaften des Sauerstoffs in den zusammengebrachten Molekülen; völlige Gleichheit davon würde allen Grund zur Umwandlung wegnehmen, und doch findet dieselbe statt, wie folgende Reactionen darthun:

$$KOK + HOH = 2KOH; \quad KOK + ClOCl = 2KOCl;$$
$$HOH + ClOCl = 2HOCl; \quad KOH + ClOH = KOCl + HOH;$$
$$KOH + ClOCl = KOCl + HOCl \text{ u. s. w.}$$

In zweiter Linie lässt sich das Verhalten vergleichen beim Zusammenbringen von Molekülen, worin die angeführten Gruppen (KO, HO, ClO) an dieselben Atome (oder Gruppen) gebunden sind, mit anderen Elementen oder Verbindungen; als einfaches Beispiel sei hier die Einwirkung des Kaliums auf

Digitized by Google

die Wasserstoffverbindungen (KOH, HOH, ClOH) angeführt, welche zwar in allen Fällen Verdrängung bewirkt, jedoch mit ganz ungleicher Geschwindigkeit, Wärmeentwicklung u. s. w.

Dasselbe lässt sich auf tri- und quadrivalente Atome ausdehnen, wodurch der zweite Satz zur allgemeinen Geltung kommt; nur sei angeführt, dass eine höhere Valenz derartig entstandene Affinitätsänderungen auch in höherem Maasse aufzutreten Gelegenheit giebt; dadurch eben erhält das Studium der angeführten Kohlenstoffderivate einen neuen Reiz, und ist es sogar möglich, beim Vergleich ihrer chemischen Eigenschaften etwas Näheres über die Art der Affinitätsänderung anzuführen.

3. Die Affinitätsänderung, welche der Kohlenstoff bei theilweiser Bindung an andere Elemente erfährt, ist mit Uebernahme deren Eigenschaften in gewissem Grade vergleichbar. Aus obigem Beispiele bezüglich Sauerstoff geht schon hervor, dass dessen Neigung sich Kalium anzulegen bei theilweiser Bindung an genanntes Metall, an Wasserstoff und an Chlor eine andere ist, und zwar dieser Reihenfolge nach wächst, ganz wie die Neigung der angeführten Elemente selbst zum Kalium.

Beim Kohlenstoff tritt diese Affinitätsänderung am schärfsten hervor, wenn möglichst viel seiner Valenzen, somit drei, sich dem nämlichen Elemente angelegt haben, weshalb auf deren Studium in derartigen Verbindungen eingegangen werden wird.

a. Einfluss des Wasserstoffs.

Um diesen Einfluss kennen zu lernen, genügt es einen Rückblick zu werfen auf die Seite 27 — 103 angeführten Thatsachen, woraus sich ein Gesammtbild der Kohlenstoffaffinität aufstellen lässt, für den Fall, dass drei seiner Affinitäten sich Wasserstoff angelegt haben (H_3C-); fast überflüssig ist es hier, nochmals anzuführen, dass die Methylgruppe in ihrem chemischen Verhalten dem Wasserstoff nahe kommt, was wohl am klarsten darin hervortritt, dass man in sämmtlichen Reactionsgleichungen, worin das Methyl auftritt,

Digitized by Google

diese Gruppe durch Wasserstoff zu ersetzen vermag, und dabei entweder identische Gleichungen, oder, soweit nachgeforscht, richtige Reactionsgleichungen erhält, z. B.:

$$\begin{cases} H_3C.H + Cl_2 = H_3C.Cl + ClH, \\ \quad H.C + Cl_2 = H.Cl + ClH, \end{cases}$$

$$\begin{cases} H_3C.J + Cl_2 = H_3C.Cl + ClJ, \\ \quad H.J + Cl_2 = H.Cl + ClJ, \end{cases}$$

$$\begin{cases} H_3C.J + JH = H_3C.H + J_2, \\ \quad H.J + JH = H.H + J_2 \text{ u. s. w.} \end{cases}$$

Es wird diesbezüglich auf Seiten 32, 73 und 103 verwiesen.

b. Einfluss der Halogenen.

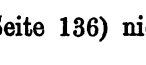
Zur Beurtheilung desselben sind die chemischen Eigenschaften der Körper, welche die Gruppe Cl_3C—, Br_3C— und J_3C— enthalten, wie sie auf den Seiten 122—126, 147—152 und 191—193 angeführt sind, maassgebend; speciell sei hier auf das Seite 149 Angeführte Nachdruck gelegt, wo die Thatsachen zusammengestellt sind, worin das geänderte Verhalten des Kohlenstoffs hervortritt; dieselben, wiewohl bis jetzt nicht zahlreich, genügen, um in den chemischen Eigenschaften des an Halogene gebundenen Kohlenstoffs eine gewisse Zuneigung zu denjenigen der genannten Elemente zu erblicken.

c. Einfluss des Sauerstoffs.

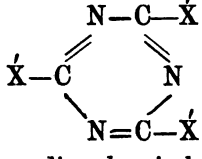
Einfache Sättigung dreier Kohlenstoffaffinitäten durch Sauerstoff ist selbstverständlich unmöglich, und die zunächst vorliegende Körpergruppe $\overset{\prime}{X}.C\begin{matrix} \diagup\ O\ \diagdown \\ \diagdown\!\!\diagdown O\ O \diagup\!\!\diagup \end{matrix}C.\overset{\prime}{X}$ zählt bis jetzt keine Glieder; nur im Kohlenoxyd ($O = C$), wo zwar nicht dreifache Bindung an Sauerstoff stattfindet, jedoch der Einfluss anderer Elemente ausgeschlossen ist, äussert sich die Affinitätsänderung des Kohlenstoffs in der auf Seite 157—158 angeführten Neigung, sich Metallen anzulegen, überdies in einer gewissen Stabilität dieser Körper, den Metallverbindungen des Methyls gegenüber. Soweit es also hier möglich ist den Einfluss des

Digitized by Google

Sauerstoffs nachzuweisen, ist derselbe ebenfalls gewissermaassen auf Mittheilung der Eigenschaften zurückführbar.

Um über den Einfluss des Schwefels urtheilen zu können reicht das wenig Bekannte über die Körper  (Seite 136) nicht aus.

d. Einfluss des Stickstoffs.

Hierfür maassgebend ist das Studium der Körper $NC-\acute{X}$ (Seite 139—144, 219—228, 234—255) in zweiter Linie derjenigen, welche der Gesammtformel  genügen (Seite 227, 229—234, 268 — 276); die chemischen Eigenschaften, welche der Kohlenstoff in diesen Körpern zeigt, sind ganz verschieden von denjenigen im Methyl, und äussert sich speciell im eigenthümlichen Verhalten der Halogen- (Seite 226) und der Metallverbindungen (l. c. und Seite 248—249), worin sich die Eigenschaften des Stickstoffs selbst erkennen lassen.

Leider lässt sich dieses Studium nicht weiter führen, weil noch die einfachsten und eben dadurch wichtigsten Körper, wie z. B. PCH u. s. w. fehlen, worin sich der Einfluss anderer Elemente nachweisen liess; dafür bleibt nur übrig die Aenderungen der Kohlenstoffaffinität bei theilweiser Bindung der drei Valenzen an bestimmten Elementen nachzuweisen. In dieser Hinsicht nur dasjenige, worin der Einfluss von Metallen hervortritt: Das Nitromethan $\overset{O_2N}{\underset{H_2}{}}CH$ (Seite 76) unterscheidet sich vom Natriumderivat $\overset{O_2N}{\underset{H}{Na}}CH$ (Seite 118), das Chlor- und Bromnitromethan $\overset{Cl, Br}{\underset{H}{}}CH$ (Seite 117) von den entsprechenden Metallverbindungen $\overset{O_2N}{\underset{Cl, Br}{K}}CH$ (Seite 137) dadurch, dass in

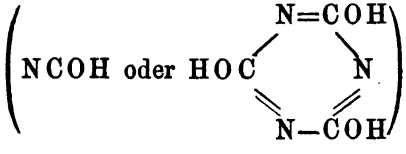
Digitized by Google

den beiden ersten Kohlenstoff ein Wasserstoffatom mit Metallen austauscht bei Berührung mit deren Oxyden, während in den letzten genanntes Element dazu unfähig ist, einen Unterschied, der speciell an das angeführte verschiedene Verhalten des Sauerstoffs erinnert, wenn eine seiner Valenzen an Wasserstoff oder an Kalium gebunden ist.

4. Es sei in vierter Linie etwas über die Grösse der Affinitätsänderung angeführt, welchen der Kohlenstoff in einer der Valenzen bei Bindung der anderen an verschiedene Elemente unterliegt. Zuerst stellt sich klar heraus, dass die Halogene in der Fähigkeit, die Eigenschaften des Kohlenstoffs zu beeinflussen, dem Sauerstoff und dieses Element dem Stickstoff nachsteht; sodann ist wichtig, darauf hinzuweisen, dass dieser Einfluss nicht beim direkt gebundenen Atom aufhört, sondern von diesem weiter durch das Molekül übertragen wird; kurz sei an einigen Beispielen erörtert, wie in dieser Weise Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff und der Kohlenstoff selbst beeinflusst werden.

a. Aenderung des Sauerstoffs.

Im Methylalkohol (H_3COH), ganz demjenigen im Wasser vergleichbar, erhält Sauerstoff bei Ersatz des Wasserstoffs im Methyl ganz andere Eigenschaften: Einführung von Sauerstoff selbst, Umführung in Ameisensäure ($\begin{pmatrix} O \\ H \end{pmatrix} COH$), theilt genanntes Element eine Zuneigung zu Metallen mit, welche an die Aenderung des Kohlenstoffs beim Uebergang von Methyl zu Kohlenoxyd erinnert; Einführung von Stickstoff



übt auf die chemische Beschaffenheit des Sauerstoffs einen ebenso ausgeprägten Einfluss aus.

Digitized by Google

b. Aenderung des Schwefels.

Hier lässt sich bei der oberflächlichen Bekanntheit der Schwefelameisensäure nur Mercaptan mit Rhodanwasserstoffsäure vergleichen, wobei jedoch die Aenderung des chemischen Verhaltens unzweideutig ist, und sich wieder in dem leichten Eintreten von Metallen ausdrückt.

c. Aenderung des Stickstoffs.

Die Aenderung der chemischen Eigenschaften lässt sich hier nach zwei Richtungen verfolgen; zunächst findet sich die Fähigkeit des Stickstoffs, im Ammon seinen Wasserstoff mit Metallen umzutauschen, welche sich durch Einführung von Sauerstoff steigert, bei Methyl- und Dimethylamin fast ungeändert wieder, während Ersatz vom Wasserstoff der Methylgruppe durch Sauerstoff (O C N H) die Fähigkeit, Metalle aufzunehmen, bedeutend steigert. Sodann äussert sich das geänderte Verhalten des Stickstoffs in der ungleichen Fähigkeit, seine supplementären Valenzen hervortreten zu lassen, und beispielsweise Chlorwasserstoff aufzunehmen; im Ammon stark ausgeprägt, tritt diese Fähigkeit bekanntlich in den Sauerstoffderivaten zurück; der nämliche Unterschied findet sich in den oben angeführten Verbindungen und Anderen wieder.

d. Aenderung des Kohlenstoffs.

Die Körper, in welche eine hier in Rede stehende Eigenschaftsänderung auftritt, sind die Nitroderivate, worin die chemische Beschaffenheit des Sauerstoffs durch Vermittlung von Stickstoff dem Kohlenstoff mitgetheilt wird.

Zum Abschluss dieser Betrachtungen sei jetzt schon auf den später zu entwickelnden fünften Satz hingewiesen, dass die Mittheilung der Eigenschaften, im Molekül fortschreitend, allmählich erschwächt und verloren geht, als stände die chemische Beschaffenheit der Atome mit einer Bewegung im Zusammenhang, die theilweise beibehalten, zum Theil übertragen wird.

Digitized by Google

Kaum braucht angeführt zu werden, dass obige Eigenschaften den an und für sich chemisch wenig ausgeprägten Kohlenstoff in den Stand setzen, abwechselnd in seinen Verbindungen eine Rolle zu spielen, die an ganz verschiedene Elemente erinnert.

Dies bezüglich der Thatsachen, welche die Möglichkeit der Lösung früher angeführter Aufgaben in Aussicht stellen; der Angriffspunkt einer Reaction wird hierdurch in vielen Fällen im Voraus bestimmbar, besonders wenn dazu noch Folgendes über die Reactionsgeschwindigkeit ins Auge gefasst wird:

Wie der Kohlenstoff an und für sich überaus träge in seinen chemischen Vorgängen ist, so zeichnen sich auch hierdurch die Kohlenstoffbindungen im zusammengesetzten Molekül aus, sie werden ungleich schwieriger geändert wie Bindungen anderer Atome, wodurch im Allgemeinen die organischen Reactionen sich durch ein langsames Vorgehen ausprägen. Manches, was sich nach obigen Sätzen noch nicht bestimmen liess, wird hierdurch im Voraus feststellbar; nur an einzelnen Beispielen sei es erörtert: Dass beim Angriff von Kalium auf Methylalkohol, -mercaptan, Ameisensäure u. s. w. genanntes Metall sich Sauerstoff oder Schwefel anlegen wird, erhellt aus dem ersten Satz; dass dabei jedoch nicht die Methylgruppe:

$$2H_3COH + K_2 = (H_3C)_2 + 2KOH,$$

sondern Wasserstoff verdrängt wird:

$$2H_3COH + K_2 = 2H_3COK + H_2$$

ist erst jetzt ersichtlich. So wird Chlor in Methylamin unbedingt den an Stickstoff gebundenen Wasserstoff ersetzen, wiewohl beim Eintreten für den Wasserstoff der Methylgruppe die Wärmebildung und die Stabilität des entstandenen Körpers grösser sein werden. Wenn sich Methylalkohol oder Methylamin der Cyansäure und dem Methylcyanat anlegt, wird dabei nicht die Methylgruppe losgerissen:

Digitized by Google

$$OCNH + HOCH_3 = OC\begin{matrix}NH(CH_3)\\OH\end{matrix}$$

und $$OCNCH_3 + NH_2CH_3 = OC\begin{matrix}N(CH_3)_2\\NH_2\end{matrix}$$

sondern die Wasserstoffatome:

$$OCNH + HOCH_3 = OC\begin{matrix}NH_2\\OCH_3\end{matrix}$$

und $$OCNCH_3 + NH_2CH_3 = OC\begin{matrix}N(CH_3)H\\N(CH_3)H\end{matrix}$$

kurz, die Beispiele sind zahllos; nur sei noch angeführt, dass diese Trägheit, dem Kohlenstoff selbst in hohem Maasse eigen, bei dreifacher Bindung an Wasserstoff noch klar hervortretend, jedoch durch andere Elemente, besonders Sauerstoff, so aufgehoben werden kann, dass die Reactionsgeschwindigkeit öfters derjenigen ganz nahe kommt, wo es sich nicht um Aenderung der Kohlenstoffbindung handelt, wodurch sogar Vorgänge in einem Falle nicht oder schwierig stattfinden, welche im anderen äusserst leichte sind; einige Gleichungen mögen dies erörtern, worin eine nicht vorgehende Reaction durch — bezeichnet werden wird:

$$\left\{\begin{array}{rcl} H_3CCl + NH_3 & = & H_3CNH_2 + HCl \text{ (langsam).}\\ OCCl_2 + 2NH_3 & = & OC(NH_2)_2 + 2HCl \text{ (sofort).}\\ OC\begin{matrix}Cl\\OCH_3\end{matrix} + NH_3 & = & OC\begin{matrix}NH_2\\OCH_3\end{matrix} + HCl \text{ (sofort).}\end{array}\right.$$

$$\left\{\begin{array}{rcl} H_3CCl + KOH & = & H_3COH + KCl \text{ (langsam).}\\ OCCl_2 + 2KOH & = & OC(OK)_2 + 2HCl \text{ (sofort).}\end{array}\right.$$

$$\left\{\begin{array}{rcl} H_3COH + HJ & = & H_3CJ + H_2O \text{ (langsam).}\\ OC\begin{matrix}OH\\H\end{matrix} + JH & = & OC + H_2O + JH \text{ (langsam).}\end{array}\right.$$

$$\left\{\begin{array}{rcl} H_3CCl + H_3COH & = & ClH + (H_3C)_2O \text{ (sehr schwierig)}\\ OCCl_2 + H_3COH & = & OC\begin{matrix}Cl\\OCH_3\end{matrix} + HCl \text{ (sofort).}\end{array}\right.$$

$$\left\{\begin{array}{rcl} 2H_3COH & = & H_2O + (H_3C)_2O \text{ (—)}\\ OC\begin{matrix}OH\\H\end{matrix} + H_3COH & = & OC\begin{matrix}OCH_3\\H\end{matrix} + H_2O \text{ (langsam).}\end{array}\right.$$

Digitized by Google

$$\begin{cases} (H_3C)_2O + H_2O = 2H_3COH & (-) \\ OC_H^{OCH_3} + H_2O = OC_H^{OH} + H_3COH & \text{(langsam).} \end{cases}$$

$$\begin{cases} H_3COH + NH_3 = H_3C.NH_2 + H_2O & (-) \\ OC_H^{OH} + NH_3 = OC_H^{NH_2} + H_2O & \text{(langsam).} \end{cases}$$

$$\begin{cases} H_3C.NH_2 + H_2O = H_3C.OH + NH_3 & (-) \\ OC_H^{NH_2} + H_2O = OC_H^{OH} + NH_3 & \text{(langsam).} \end{cases}$$

$$\begin{cases} (H_3C)_2O + NH_3 = H_3C.NH_2 + HOCH_3 & (-) \\ OC_H^{OCH_3} + NH_3 = OC_H^{NH_2} + HOCH_3 & \text{(schnell).} \end{cases}$$

Diese Tabelle wäre nach Belieben mit Hülfe der angeführten Thatsachen auszudehnen. Nur sei als ein der vielen merkwürdigen Beispiele der Zusammenwirkung obiger Sätze das Verhalten von Brommethyl und Bromcyan Ammoniak gegenüber erwähnt. Ersteres greift allmählich an; da hierbei jedoch Wasserstoff durch wasserstofftragenden somit -ähnlichen Kohlenstoff ersetzt wird, bleibt der Stickstoff des Ammoniaks in seinen chemischen Eigenschaften ungeändert und die Einführung von Methylgruppen schreitet weiter; anders beim Bromcyan: fast momentan das erste Wasserstoffatom ersetzend, hört die Einwirkung auf einmal auf, weil dem an Stickstoff tretenden Kohlenstoff die Aehnlichkeit mit Wasserstoff abgeht und somit sein Eintreten die chemischen Eigenschaften des erstgenannten Elements abgeändert hat.

Dass auch hier wieder dieser ändernde Einfluss des Sauerstoffs übertragen wird und mittelbar von anderen Elementen dem Kohlenstoff mitgetheilt werden kann, zeigt u. A. die Nitrogruppe, welche dem Chlorpikrin z. B. zum Umtausch mit Ammon und Guanidinbildung befähigt, wozu der entsprechende Chlorkohlenstoff ungeschickt ist.

Bis dahin war nur von Reactionsvorgängen die Rede wobei Zusammentreten mehrerer Moleküle Bedingung ist; es handelt sich jetzt um kurze Anführung einiges bezüglich Zersetzung und Umwandlung. Die hierher gehörigen That-

Digitized by Google

sachen passen in die auf Seite 7 aufgestellte Gleichung für die sämmtlichen Einwirkungsformen, wenn dieselbe umgekehrt aufgestellt wird:

$$\begin{array}{c} x_1 - (p_1) - x_2 \\ | \qquad\qquad | \\ (n_1 - p_1) \qquad (n_2 - p_1) \\ | \qquad\qquad | \\ y_1 - (p_2) - y_2 \end{array} = \begin{array}{c} x_1 \\ | \\ (n_1) \\ | \\ y_1 \end{array} + \begin{array}{c} x_2 \\ | \\ (n_2) \\ | \\ y_2 \end{array}$$

Für den angestrebten Zweck genügt es, dieselbe in einfacher Form zu bringen, indem $n_2 = p_1$, und $n_1 - p_1 = 1$ genommen wird:

$$\begin{array}{c} x_1 - (p_1) - x_2 \\ | \qquad\qquad\quad \\ | \qquad\qquad\quad \\ y_1 - (p_1) - y_2 \end{array} = \begin{array}{c} x_1 \\ | \\ (p_1 + 1) \\ | \\ y_1 \end{array} + \begin{array}{c} x_2 \\ | \\ (p_1) \\ | \\ y_2 \end{array}$$

Ist darin y_1 ein Kohlenstoffatom, so lassen sich sämmtliche Umwandlungen folgendermaassen aufstellen:

1. y_2 ist ein Halogen, x_1 Sauerstoff:

$$\begin{array}{c} O - x_2 \\ | \\ = C - Cl \end{array} = \begin{array}{c} O \\ \| \\ = C \end{array} + \begin{array}{c} x_2 \\ | \\ Cl \end{array}$$

Diese Umwandlung findet allgemein statt wenn x_2 ein Wasserstoffatom ist, und lässt sich dahin bezeichnen, dass am selben Kohlenstoffatom gebundene Hydroxylgruppe und Halogen unter Austreten von Salzsäure auf einander einwirken. Beispiele davon wurden angeführt:

$$\begin{array}{c} O - H \\ | \\ H_2C - Cl \end{array} = \begin{array}{c} O \\ \| \\ H_2C \end{array} + \begin{array}{c} H \\ | \\ Cl \end{array}$$

Ersatz des Wasserstoffs durch Methyl bedingt, angeführte Eigenschaften der Kohlenstoffsbindung gemäss, grössere Stabilität, wie in der Verbindung:

$$\begin{array}{c} O - CH_3 \\ | \\ H_2C - Cl \end{array}$$

Digitized by Google

2. y_2 ist eine Hydroxylgruppe, x_1 Sauerstoff:

$$\begin{array}{l} O - x_2 \\ | \\ = C - (OH) \end{array} = \begin{array}{l} O \\ | \\ = C \end{array} + \begin{array}{l} x_2 \\ | \\ (OH) \end{array}$$

Diese Umwandlung findet allgemein statt, wenn x_2 ein Wasserstoffatom ist, und lässt sich dahin bezeichnen, dass zwei am selben Kohlenstoffatom gebundene Hydroxylgruppen unter Austreten von Wasser auf einander einwirken. Beispiele davon wurden ebenfalls angeführt:

$$\begin{array}{l} O - H \\ | \\ H_2C - (OH) \end{array} = \begin{array}{l} O \\ \| \\ H_2C \end{array} + \begin{array}{l} H \\ | \\ (OH) \end{array}$$

Ersatz der beiden Wasserstoffatome durch Methyl bedingt auch hier Stabilität, wie in der Verbindung:

$$\begin{array}{l} O - CH_3 \\ | \\ H_2C - (OCH_3) \end{array}$$

3. y_2 ist eine Amidgruppe, x_1 Sauerstoff:

$$\begin{array}{l} O - x_2 \\ | \\ = C - (NH_2) \end{array} = \begin{array}{l} O \\ \| \\ = C \end{array} + \begin{array}{l} x_2 \\ | \\ (NH_2) \end{array}$$

Diese Umwandlung findet meistens statt, wenn x_2 ein Wasserstoffatom ist, und lässt sich dahin bezeichnen, dass am selben Kohlenstoffatom gebundene Hydroxyl- und Amingruppe unter Austreten von Ammon aufeinander einwirken. Beispiele hiervon wurden angeführt:

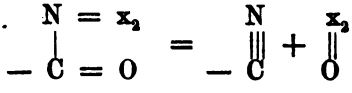
$$\begin{array}{l} O - H \\ | \\ H_2C - (NH_2) \end{array} = \begin{array}{l} O \\ \| \\ = C \end{array} + \begin{array}{l} H \\ | \\ (NH_2) \end{array}$$

Ersatz des Hydroxylwasserstoffs durch Methyl bedingt auch hier Stabilität, wie in der Verbindung:

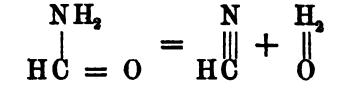
$$\begin{array}{l} O - CH_3 \\ | \\ OC - (NH_2) \end{array}$$

Digitized by Google

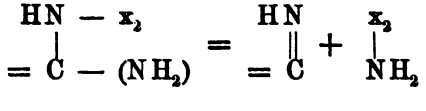
4. y_2 ist ein Sauerstoffatom, x_1 Stickstoff:



Diese Umwandlung findet in der Hitze statt, wenn x_2 zwei Wasserstoffatome sind:



5. y_2 ist eine Amingruppe, $x_1 = NH$:



Diese Umwandlung findet öfters statt, wenn x_2 ein Wasserstoffatom ist, und lässt sich dahin bezeichnen, dass zwei am selben Kohlenstoffatom gebundene Amingruppen unter Austreten von Ammon zu einer Imidgruppe zusammenfallen.

Nachdem bemerkt worden, dass die Zersetzungen, welche zur Kohlenoxyd- oder Carbylaminbildung führen, als von Valenzänderung begleitet, nicht in die Gesammtgleichung fallen, sei erwähnt, dass diese Zersetzungsweisen oder Gruppeneinwirkungen erst nachher unter allgemeine Gesichtspunkte gebracht werden können.

Digitized by Google

Digitized by Google

INHALTSVERZEICHNISS.

Einleitung 1.
Abkürzungen 16.
Der Kohlenstoff 17. 28, 128, 149, 153, 156, 163, 186, 223, 255.
Das Methan 27. 30, 31, 36, 70, 71, 73, 74, 76, 77, 85, 90, 92, 101, 102, 107, 116, 124, 126, 128, 133, 140, 148, 153, 155, 156, 160, 163, 167, 172, 173.
Methylderivate, $H_3C.\acute{R}$ 29.
A. $\acute{R}$ univalent **30.**
H_3CCl **30.** 31, 37, 43—46, 54, 57, 59, 64—66, 71, 75, 83—85, 90, 91, 94, 101, 106, 107, 114, 123, 124, 129, 141, 147, 171.
H_3CBr **30.** 38, 75, 90, 91, 96, 101, 123.
H_3CJ **31.** 38, 47, 54, 55, 59, 61, 65, 70—72, 74, 75, 77—79, 82, 84, 85, 90, 91, 95, 96, 98, 99, 101—103, 121, 183, 200.
H_3CFl **32.** 43.
B. $\acute{R}$ bivalent **32.**
1. Sauerstoffderivate **32.**
$H_3C.OH$ **33.** 40—49, 54, 55, 57, 58, 71, 75, 76, 83, 84, 106, 108, 110—112, 114, 115, 121, 123—125, 128, 129, 133, 135, 136, 153, 161, 164, 167, 181, 191, 197, 208, 220.
Methylate **39.** 71.
Methylester **41.** 55, 57, 67—69, 71, 76, 77, 135, 136, 189, 202.
$(H_3C)_2O$ **54.** 70, 72, 75, 106, 114, 127.
2. Schwefelderivate **57.**
H_3CSH **57.** 61, 65, 108, 183.
Mercaptide **57.**
Mercaptanester **58.** 60.
$(H_3C)_2S$ **59.** 60, 61, 71, 109, 115, 136, 243.
Sulfinverbindungen **59.**
$(H_3C)_2S_2$ **64.** 65, 109, 243.
$(H_3C)_2S_3$ **65.**
$(H_3C)SO_3H$ **65.** 106, 109, 243.

Digitized by Google

3. Selenderivate **67.**
4. Tellurderivate **68.**
5. Zinkderivate **70.** 72, 73, 77, 84, 95, 98, 100, 101, 103, 160.
6. Quecksilberderivate **72.** 75, 103.
7. Magnesiumderivate **74.**
8. Aluminiumderivate **74.**
9. Wolframderivate **75.**

C. $\overset{\prime}{R}$ trivalent **75.**
1. Stickstoffderivate **75.**
$H_3C.NH_2$ **75.** 78, 121, 138—140, 145, 192, 197, 198, 200, 202, 205, 208, 211, 237, 257, 263.
$H_3C.NH_2O$ **76.**
$H_3C.NO_2$ **76.** 88, 117—119, 121, 129, 145, 155, 158, 192.
$H_3C.N_2O_2.OH$ **77.**
$(H_3C)_2N\overset{\prime}{X}$ **78.**
$(H_3C)_3N$ **78.** 117.
$(H_3C)_4N\overset{\prime}{X}$ **78.** 106.
2. Phosphorderivate **82.**
$H_3C.P\overset{\prime\prime}{X}$ **82.** 85.
$(H_3C)_2P\overset{\prime}{X}$ **83.** 85.
$(H_3C)_3PX$ **83.**
$(H_3C)_4P\overset{\prime}{X}$ **85.**
3. Arsenderivate **89.**
$(H_3C)AsX$ **89.** 91—94.
$(H_3C)_2AsX$ **90.** 96.
$(H_3C)_3AsX$ **95.** 96.
$(H_3C)_4AsX$ **96.**
4. Antimonderivate **98.**
$(H_3C)_2SbX$ **98.**
$(H_3C)_3SbX$ **98.**
$(H_3C)_4SbX$ **99.**
$(H_3C)_5Sb$ **100.**

D. $\overset{\prime}{R}$ quadrivalent **101.**
1. Bleiderivate **101.**
2. Zinnderivate **102.**
3. Siliciumderivate **103.**

Methylenderivate, $H_2C.\overset{\prime\prime}{R}$ **104.**

A. $\overset{\prime\prime}{R} = 0$ **105.**

B. $\overset{\prime\prime}{R}$ univalent **107.**
H_2CCl_2 **107.** 123, 147, 148, 171.
H_2CBr_2 **107.** 148.
H_2CJ_2 **107.** 106, 110, 112, 115—117, 124—126, 129, 247.

C. $\overset{\prime\prime}{R}$ uni- und bivalent **108.**
1. Sauerstoffderivate **108.**
$H_2C\begin{matrix}O\\Cl\end{matrix}CH_3$ **108.** 110, 112, 113, 120, 130.

Digitized by Google

$H_2C\begin{matrix}O\\Cl\end{matrix}CH_2Cl$ **108.** 110, 112, 113, 130.

2. Schwefelderivate **108.**

$H_2C\begin{matrix}SH\\Br\end{matrix}$ **108.**

$H_2C\begin{matrix}SCH_2Cl\\Cl\end{matrix}$ **109.**

$H_2C\begin{matrix}SO_3H\\Cl\end{matrix}$ **109.** 115, 127.

D. $\overset{''}{R}$ bivalent **109.**

1. Sauerstoffderivate **110.**

$(H_2CO)_3$ **110.** 115, 116, 120, 121, 128, 129, 133, 136, **167.**

$H_2C(OCH_3)_2$ **111.**

$H_2C(OSO_3H)_2$ **111.**

2. Sauerstoffschwefelderivate **114.**

$H_2C\begin{matrix}OSO_2\\SO_3\end{matrix}$ **114.**

$H_2C\begin{matrix}OH\\SO_3H\end{matrix}$ **115.** 127.

3. Schwefelderivate **115.**

$(H_2CS)_3$ **115.** 136, 187, 237.

$H_2C(SO_3H)_2$ **116.** 126, 190, 244.

4. Selenderivate **117.**

$H_2C(SeO_3H)_2$ **117.** 247.

E. $\overset{''}{R}$ uni- und trivalent **117.**

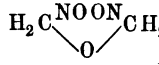
$H_2C\begin{matrix}N(CH_3)_3J\\J\end{matrix}$ **117.** 119.

$H_2C\begin{matrix}NO_2\\Cl\end{matrix}$ **117.** 119, 137, 192, 227.

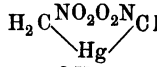
$H_2C\begin{matrix}NO_2\\Br\end{matrix}$ **117.** 119, 137.

$H_2C\begin{matrix}NO_2\\Na\end{matrix}$ **118.** 119.

F. $\overset{''}{R}$ bi- und trivalent **119.**



119.



119.

$H_2C\begin{matrix}OH\\N(CH_3)_3OH\end{matrix}$ **119.**

G. $\overset{''}{R}$ trivalent **120.**

$(H_2C)_6N_4$ **120.**

$H_2C\begin{matrix}NO_2\\NH_4\end{matrix}$ **121.**

Formylderivate, $HC\overset{'''}{R}$ **121.**

A. $\overset{'''}{R}$ univalent **122.**

$HCCl_3$ **122.** 125—127, 129, 130, 141, 147, 148, 154, 159, 171, 185, 191.

$HCBr_3$ **124.** 126, 136, 141, 148, 154, 160.

Digitized by Google

$HCCl_2J$ 125. 126, 129.
$HCBrJ_2$ 125. 126, 129.
$HClBrJ$ 125.
HJ_3 125. 129, 136, 148, 154, 159.

B. $\overset{'''}{R}$ uni- und bivalent 126.
1. Sauerstoffderivate 126.
$HC^{OCHCl_2}_{Cl_2}$ 127. 130, 151.
2. Schwefelderivate 127.
$HC^{SCHCl_2}_{Cl_2}$ 127. 152.
$HC^{SO_3H}_{Cl_2}$ 127. 151, 152, 154.

C. $\overset{'''}{R}$ bivalent 127.
1. Sauerstoffderivate 127.
HC^{O}_{OH} 128. 143—145, 154, 155, 157, 158, 164, 167, 170, 173, 186, 200, 208, 237, 269.
Formiate 131. 138, 139, 141, 224.
$HC^{O}_{OCH_3}$ 135. 156.
$HC^{O}_{OCH_2Cl}$ 135. 161.
2. Sauerstoffschwefelderivate 136.
HC^{O}_{SH} 136.
$HC^{OH}_{(SO_3H)_2}$ 136.
3. Schwefelderivate 136.
$HC\begin{smallmatrix}S & S\\ & S\end{smallmatrix}CH$ 136.
$HC(SO_3H)_3$ 136. 139.
$HC(S[CH_3]_2Br)_2$ 136.

D. $\overset{'''}{R}$ uni- und trivalent 137.
$HC^{NO_2}_{Cl}$ K 137.
$HC^{NO_2}_{Br_2}$ 137. 192, 193.
$HC^{NO_2}_{Br}$ K 137.

E. $\overset{'''}{R}$ bi- und trivalent 137.
$HC^{O}_{NH_2}$ 138. 141, 156, 201, 208.
$HC^{O}_{NH(CH_3)}$ 139.
$HC^{O}_{NH\left(C^{O}_{H}\right)}$ 139. 200.
$HC^{NO_2}_{(SO_3H)_2}$ 139.

Digitized by Google

F. $\overset{'''}{R}$ trivalent **139**.

HCN **139**. 145, 146, 155, 157, 205, 208, 215, 219, 221—223, 227, 235, 237, 238, 242, 245, 247, 254, 255, 257.

$HC\begin{matrix}NH\\NH_2\end{matrix}$ **144**.

$HC\begin{matrix}NH\\NH(OH)\end{matrix}$ **145**. 203, 209, 272.

$HC\begin{matrix}NOH\\NO_2\end{matrix}$ **145**.

$HC(NO_2)_3$ **146**. 228, 276.

Carbonderivate, $C\overset{''''}{R}$ **147**.

A. $\overset{'''}{R}$ univalent.

CCl_4 **147**. 149, 151, 152, 158, 160, 171, 186, 187, 243, 260.

CCl_3Br **148**.

CCl_2Br_2, $CClBr_3$ **148**.

CBr_4 **148**. 149, 171, 188, 193.

CJ_4 **148**.

B. $\overset{''''}{R}$ bivalent **150**.

1. Einfache Bindung an bivalenten Elementen **150**.

$C\begin{matrix}O\\Cl_3\end{matrix}CCl_3$ **150**. 159.

$C\begin{matrix}S\\Cl_3\end{matrix}Cl$ **151**. 160, 172, 187, 190.

$C\begin{matrix}SO_2\\Cl_3\end{matrix}Cl$ u. s. w. **151**.

$C\begin{matrix}SO_3\\Cl_3\end{matrix}H$ **152**. 159.

$C\begin{matrix}SCCl_3\\Cl_3\end{matrix}$ **152**. 160, 243.

2. Zweifache Bindung an bivalenten Elementen **152**.

CO **152**. 160, 164, 169, 172, 182, 223, 245, 255, 261.

$OCCl_2$ **158**. 161, 171, 172, 182, 188, 203, 212, 260, 268, 272.

$OCBr_2$ **160**.

$SCCl_2$ **160**. 161, 186, 187, 190.

$S\left(C\begin{matrix}Cl_2\\SCl\end{matrix}\right)_2$ **160**. 187.

3. Dreifache Bindung an bivalenten Elementen **161**.

$OC\begin{matrix}Cl\\OCH_3\end{matrix}$ **161**. 172, 197.

$(H_3CS)_2C\begin{matrix}Br\\SBr\end{matrix}$ **161**. 189.

4. Vierfache Bindung an bivalenten Elementen **161**.

a. Sauerstoffderivate **161**.

CO_2 **161**. 182, 188, 192, 193, 197, 198, 201, 202, 204, 205, 209, 211, 212, 214, 215, 217, 220, 223, 231, 233, 239, 245, 246, 258, 262, 263.

Carbonate **173**. 189, 193, 194, 203, 205, 223, 243.

$\left(OC\begin{matrix}OCH_3\\O\end{matrix}\right)_2Ba$ **181**.

$OC\begin{matrix}OCH_3\\OCH_3\end{matrix}$ **181**.

Digitized by Google

b. Sauerstoffschwefelderivate 182.

$OC\begin{matrix}OCH_3\\SK\end{matrix}$ 182. 183.

OCS 182. 188, 198, 211, 238.

$OC(SCH_3)_2$ 182.

$SC\begin{matrix}OCH_3\\SK\end{matrix}$ 182.

$\begin{matrix}SCOCH_3\\S\\S\\SCOCH_3\end{matrix}$ 182.

$C\begin{matrix}OH\\(SO_3H_3)\end{matrix}$ 183.

c. Schwefelderivate 183.

CS_2 183. 190, 198, 211, 217, 218, 235, 236, 239.

Sulfocarbonate 189. 236, 239, 261.

$SC(SCH_3)_2$ 189.

$SC\begin{matrix}S\\S\end{matrix}CH_2$ 190.

$C\begin{matrix}SH\\(SO_3H)_3\end{matrix}$ 190.

d. Selenderivate 190.

CSe_2 190.

C. $\overset{''''}{R}$ trivalent 190.

1. Einfache Bindung an trivalenten Elementen 191.

a. Dreifache Bindung an univalenten Elementen 191.

Cl_3CNO_2 191. 260.

Br_2ClCNO_3 192.

Br_3CNO_2 192.

b. Dreifache Bindung an bivalenten Elementen 193.

Carbaminate 193. 203, 205, 209, 258.

$OC\begin{matrix}NH_2\\O.CH_3\end{matrix}$ 197. 208, 220.

$OC\begin{matrix}NH_2\\SNH_4\end{matrix}$ 198. 201, 203, 236.

$SC\begin{matrix}NH_2\\SH\end{matrix}$ 198. 206, 218, 235, 236, 239.

$SC\begin{matrix}NH(CH_3)\\SH\end{matrix}$ 198. 215.

$\begin{matrix}SCNH_2\\S\\S\\SCNH_2\end{matrix}$ 199. 236.

2. Zweifache Bindung an trivalenten Elementen 199.

a. $CNCH_3$ 200. 202, 224, 225.

b. Zweifache Bindung an univalenten Elementen 200.

$Cl_2C(NO_2)_2$ 200.

c. Zweifache Bindung an bivalenten Elementen 200.

α. Sauerstoffderivate 200.

OCNH 200. 203—205, 208—210, 212—214, 220, 223, 229—231, 241, 258, 265, 270.

$OCNCH_3$ 202. 211.

Digitized by Google

$OC\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}$ **202.** 209—212, 230, 257, 261, 262, 264, 268, 274, 275.

Derivate $OC\begin{matrix}NHR\\NH_2\end{matrix}$ **207.**

$OC\begin{matrix}NH(OH)\\NH_2\end{matrix}$ **208.**

$OC\begin{matrix}NH(CH_3)\\NH_2\end{matrix}$ **208.**

$OC\begin{matrix}NH\\NH_2\end{matrix}\left(C\begin{matrix}O\\H\end{matrix}\right)$ **208.**

$OC\begin{matrix}NH.CO.OCH_3\\NH_2\end{matrix}$ **208.**

$OC\begin{matrix}NH.CO.NH_2\\NH\end{matrix}$ **209.** 211, 212, 230, 261, 266.

Derivate $OC\begin{matrix}NHR\\NHR\end{matrix}$ **210.**

$OC\begin{matrix}NHAg\\NHAg\end{matrix}$ **210.** 256.

$OC\begin{matrix}NHCH_3\\NHCH_3\end{matrix}$ **211.**

$OC\begin{matrix}NH.CO.NHAg\\NHAg\end{matrix}$ **211.**

$OC(NH.CO.NH_2)_2$ **212.** 230.

$OC(NH.CO.NH.CO.NH_2)_2$ **212.** 230.

$(OCNH)_n$ **213.** 229, 230.

Derivate $OC\begin{matrix}N''R\\N''R\end{matrix}$ **214.**

$(OCNCH_3)_3$ **214.** 233.

β. Schwefelderivate **215.**

$SCNCH_3$ **215.**

$SC\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}$ **215.** 217, 236, 241, 256, 257, 261, 266.

$SC\begin{matrix}NH(CH_3)\\NH_2\end{matrix}$ **216.** 273.

$SC\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}CS$ **216.** 236.

$C_2S_3N_2H_2$ **217.** 236, 237, 275.

$S\left(C\begin{matrix}NH\\SH\end{matrix}\right)_2$ **218.** 236.

3. Dreifache Bindung an trivalenten Elementen **218.**

a. Einfache Bindung an univalenten Elementen **218.**

$NCCl$ **219.** 227, 228, 241, 243, 256, 261.

$NCBr$ **221.** 227, 243, 256, 259.

NCJ **222.** 228, 245, 256, 259, 261.

NCK **223.** 243, 247.

$NCAg$ **224.** 242, 245, 255.

$(HO)\begin{matrix}N\\O_2N\end{matrix}\!\!>\!\!CCl$ **226.**

$(NC)_3Cl_3$ **227.** 230, 231, 241, 243, 246, 270.

$(NC)_3Br_3$ **227.** 230.

Digitized by Google

$(O_2N)_3CBr$ 227.
$(O_2N)_3CNa$ u. s. w. 228.
b. Einfache Bindung an bivalenten Elementen 228.
α. Sauerstoffderivate 228.
NCOK 228.
$(NC)_3(OH)_3$ 229. 233, 246, 268—275.
$(NC)_3(OCH_3)_3$ 232.
β. Schwefelderivate 234.
NCSH 234. 245, 246.
Rhodanate 239. 243, 245, 261, 271, 273—275.
NCSJ 242.
NCSOCN 242.
$(NCS)_3P$ 242.
$(NCS)_3As$ 242.
$(NCS)_4Si$ 242.
$NCSCH_3$ 242.
$(NCS)_2CH_2$ 244.
$NCSC\overset{O}{\underset{OH}{}}$ 244.
NCSCN 244.
$(NC)_3\overset{OH}{\underset{(SH)_2}{}}$ 246. 273.
$(NC)_3\overset{(S_2)}{\underset{SH}{}}$ 246. 269—271.
γ. Selenderivate 246.
NCSeK 247.
$(NCSe)_2CH_2$ 247.
$(NC)_2Se$ 247.
δ. Metallderivate (Cyanmetalle) 247. 255, 258.
4. Vierfache Bindung an trivalenten Elementen 254.
a. Gruppe $NCN\overset{''}{X}$ 254.
$NCNH(CH_3)$ 254. 263, 273.
$NCNH_4$ 254.
$(NC)_3P$ 255.
b. Gruppe XNCNX 256.
HNCNH 256. 261, 263, 265—267, 269, 271—273.
c. Gruppe $XNC\overset{N\overset{''}{X}}{\underset{N\overset{''}{X}}{}}$ 259.
$HNC\overset{NH_2}{\underset{NH_2}{}}$ 260. 264, 265, 269.
Derivate CN_3H_4X 262.
$CN_3H_4(CH_3)$ 263.
$H_2NC\overset{NH}{\underset{}{}}NH.C.\overset{O}{\underset{}{}}NH_2$ 264. 267.
Derivate $CN_3H_3\overset{''}{X}$ 265.
Metallderivate vom Dicyandiamidin 265.
$HNC\overset{NH}{\underset{NH}{}}CO$ 265. 267.
$HNC\overset{NH}{\underset{NH}{}}CNH$ 266.

Digitized by Google

Derivate $CN_3H_2\overset{'''}{X}$ 267.
Metallderivate der Amidodicyansäure 267.
Metallderivate des Dicyandiamids 268.
$H_2N(CN)_3(OH)_2$ 268. 271, 274, 276.
$H_2N(CN)_3(OCH_3)_2$ 269.
$H_2N(CN)_3(SH)_2$ 269.
$(H_2N)_2(CN)_3H$ 269.
$(H_2N)_2(CN)_3Cl$ 270. 275.
$(H_2N)_2(CN)_3OH$ 270. 274—276.
$(H_2N)_2(CN)_3SH$ 270. 271.
$(H_2N)_3(CN)_3$ 270. 272—274.
Ammelid 271. 276.
Derivate $CN_3H\overset{''''}{X}$ 271.
$(AgNH)_2(CN)_3(NH_2)$ 272.
$(H_3CNH)_3(CN)_3$ 273.
$\begin{pmatrix} O \\ CNH \\ H \end{pmatrix}(CN)_3(NH_2)_2$ 273.
$(H_2N)_2(CN)_3NH(CN)_3(SH)_2$ 273. 274.
$(H_2N)_2(CN)_3NH(CN)_3\overset{SH}{NH_2}$ 273. 274.
$(H_2N)_2(CN)_3NH(CN)_3(NH_2)_2$ 273. 275.
$(H_2N)_2(CN)_3NH(CN)_3\overset{NH_2}{\underset{NH}{\diagdown\diagup}}(CN)_3\overset{SH}{SNH_4}$ 273. 274.
Derivate $CN_3\overset{''''}{X}$ 274.
$HO(CN)_3N(CN)_3(OH)_2$ 275. 276.
$H_2N(CN)_3N(CN)_3NH$ 275.
$(CN)_3N_3$ 276.
d. Gruppe $C(N\overset{''}{X})_4$ 276.
$C(NO_2)_4$ 276.
Schlussbetrachtungen 277.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google